

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MICRORREACTOR PARA REACCIONES  
EN DOS FASES LÍQUIDAS**

FELIPE SERNA BARBOSA

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI

2015

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MICRORREACTOR PARA REACCIONES EN  
DOS FASES LÍQUIDAS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero  
Químico

Por:

FELIPE SERNA BARBOSA

Director:

Gustavo Bolaños, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI

2015

## RESUMEN

La intensificación de procesos es un nuevo paradigma en ingeniería química, y tiene como propósito reducir el tamaño de las industrias y minimizar los costos de capital y de operación, aumentando la eficiencia y la seguridad en los procesos, entre otros beneficios. Uno de sus enfoques es el área de microrreactores, los cuales son equipos que funcionan en continuo y proporcionan una relación área/volumen bastante elevada. Esto facilita la obtención de elevadas tasas de transferencia de calor y masa, y resulta en mayores selectividades y rendimientos que los que se obtienen con reactores convencionales.

En este proyecto se diseñó y construyó un microrreactor a escala de laboratorio, conformado en esencia por diez tubos en paralelo, los cuales tienen un diámetro interno de 150  $\mu\text{m}$  y una longitud de 30 cm, ubicados en una carcasa plana de aluminio. El desempeño del microrreactor se estudió utilizando como reacción modelo la metanólisis no catalizada de aceite de maíz. Esta reacción es de especial interés porque ocurre en la interfase de dos fases líquidas, y es representativa de muchas reacciones importantes para la industria Oleoquímica, en particular las de fabricación de biodiesel.

Para evaluar el desempeño del microrreactor, se corrió un diseño factorial  $2^2$  con 2 réplicas en el punto central. Se estudió el efecto de la temperatura y del tiempo de residencia sobre la concentración másica de metil ésteres en la fase oleosa de los productos. Se consideró la temperatura entre 30 y 50  $^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de residencia entre 60 y 120 s, utilizando metanol en exceso. Los resultados mostraron que a las condiciones de operación consideradas la metanólisis no catalizada de aceite de maíz ocurre a tasas que permiten obtener un contenido bajo de metil ésteres (aproximadamente 0.04%). Lo cual es un indicativo del potencial de esta tecnología dados los muy bajos tiempos de residencia considerados.

En este proyecto se mostró que es posible construir microrreactores de bajo costo a partir de materiales disponibles en Colombia. Se analizó la posible aplicabilidad práctica de utilizar microrreactores a nivel industrial y se formularon recomendaciones para futuras investigaciones en el laboratorio de termodinámica aplicada de la Universidad.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi madre.

A la Escuela de Ingeniería Química.

Al Profesor Gustavo Bolaños, Ph.D.

Al Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos.

A Gloria Lasso.

Dedico este trabajo a mi madre.

**Nota de aceptación:**

---

---

---

---

---

---

---

Director

---

Jurado

---

Jurado

Santiago de Cali, Junio de 2015

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
TÍTULO .....	i
RESUMEN .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
DEDICATORIA .....	v
NOTA DE ACEPTACIÓN .....	vi
TABLA DE CONTENIDO .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
 CAPÍTULOS	
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1 Antecedentes .....	5
2.2 Metanólisis de aceites vegetales .....	7
3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MICRORREACTOR.....	10
4. EXPERIMENTAL .....	20
4.1 MATERIALES Y EQUIPOS .....	20
4.1.1 Materiales .....	20
4.1.2 Equipos .....	20
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	20
4.2.1 Preparación de la mezcla reaccionante.....	20
4.2.2 Pruebas preliminares.....	22
4.2.3 Diseño experimental.....	25

Tabla de contenido (continuación)

	Pág.
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	27
5.1 RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	27
5.2 DISCUSIÓN .....	28
6. EL POTENCIAL DE USAR MICRORREACTORES A NIVEL INDUSTRIAL .....	30
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	34
7.1. CONCLUSIONES .....	34
7.2. RECOMENDACIONES .....	35
APENDICES	
A. Programa de GC-MS .....	37
B. Resultados de Cromatografía para muestras obtenidas en el diseño experimental .....	38
BIBLIOGRAFÍA .....	40

## LISTA DE TABLAS

TABLA	Pág.
1. Condiciones de las pruebas preliminares .....	23
2. Resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 1 (50 °C, 31.8 s) .....	25
3. Resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 2 (50 °C, 60 s) .....	25
4. Diseño de experimental .....	26
B1. Análisis de la muestra 1 .....	38
B2. Análisis de la muestra 2 .....	38
B3. Análisis de la muestra 3 .....	38
B4. Análisis de la muestra 4 .....	39
B5. Análisis de la muestra 5 .....	39
B6. Análisis de la muestra 6 .....	39

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
1. Esquema de las zonas muertas en un reactor industrial por lotes .....	2
2. Vista externa del microrreactor.....	13
3. Canal distribuidor o colector .....	14
4. Placa de aluminio superior .....	14
5. Placa con 10 canales cuadrados hechos con una fresadora industrial .....	15
6. Estructuras de aluminio de la tapa inferior ensambladas .....	16
7. Placa de aluminio plana o inferior .....	16
8. Imagen de la placa inferior del microrreactor listo para ensamblarle la placa superior .....	17
9. Microrreactor con el accesorio de Swagelok para conectar una manguera de teflón en cada extremo .....	17
10. Montaje completo del microrreactor .....	19
11. Microfotografía de la emulsión de metanol en aceite .....	22
12. Resultados del diseño experimental.....	28

## 1. INTRODUCCIÓN

La Figura 1 muestra un esquema de las zonas muertas en un reactor industrial por lotes. Tales reactores industriales proporcionan una baja relación área/volumen y tienen zonas muertas en la agitación, por lo que conllevan una baja transferencia de calor y de masa, lo que para muchas reacciones de interés industrial lleva a la producción de subproductos indeseados. La presencia de tales productos indeseados en el efluente del reactor genera en algunos casos problemas de contaminación, y en otros casos mayores costos por la necesidad de utilizar operaciones unitarias adicionales para remover tales subproductos. Adicionalmente, el hecho de que parte de la materia prima se gaste en obtener productos indeseados hace que sea necesario utilizar mayor cantidad de materia prima para obtener la cantidad planeada del producto deseado. Más aún, el escalamiento de procesos desde el laboratorio hasta el nivel industrial es lento, pues es necesario pasar por la etapa de planta piloto para determinar aquellos aspectos que resultarán relevantes en la producción a escala industrial [1]. En muchos sistemas, además, la respuesta ante sistemas de control es lenta.

Recientemente se han desarrollado reactores con estructuras internas del orden de micrómetros, con el propósito de producir una intensificación de procesos que permite reducir el tamaño de equipos y consecuentemente el de las industrias, y aumentar la eficiencia y la seguridad en los procesos [1,2]. En tales microrreactores se logra un aumento significativo de la velocidad de mezclado y se acorta el camino difusional. Como resultado, el usar microrreactores tiene el potencial de incrementar las tasas de transferencia de calor y de masa, lo cual es un aporte significativo favorable precisamente para conducir reacciones químicas que tienen tales limitaciones (por ejemplo, muchas reacciones oleoquímicas). El incremento de la tasa de producción para alcanzar escala industrial se hace mediante multiplicación de unidades de microreacción, para generar equipos con centenares de miles e incluso millones de dichas unidades.

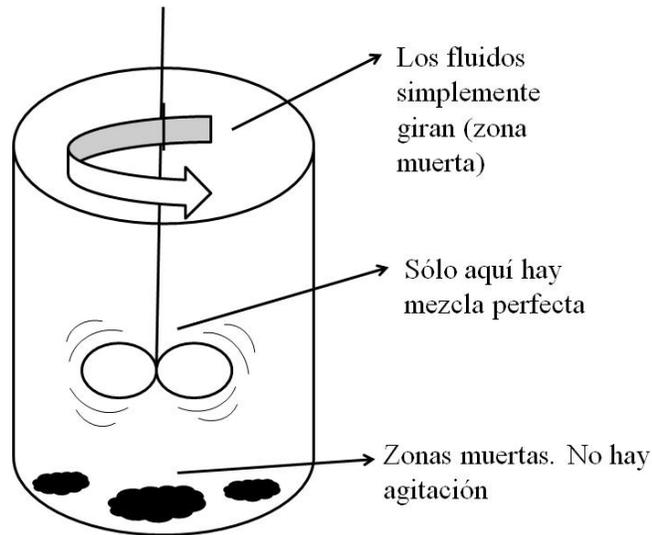


Figura 1. Esquema de las zonas muertas en un reactor industrial por lotes.

Un microrreactor puede servir como herramienta de laboratorio para medir la cinética intrínseca de reacciones con limitaciones de transferencia de masa, pero como se mencionó en el párrafo anterior, es posible usar microrreactores en producción a escala industrial. En la literatura se considera la tecnología de microrreactores como una estrategia clave para el crecimiento económico debido a que en muchos casos conlleva costos más bajos de producción, plantas más pequeñas, y costos más bajos para materiales y energía, entre otros [1].

Construir unidades de reacción de escala micrométrica es algo que en países desarrollados se ha venido haciendo mediante el uso de tecnologías de microfabricación de elevado costo, lo cual hace prever que tomará un tiempo antes de que esta tecnología se adopte en la industria colombiana. En un esfuerzo por adelantar la implementación de esta tecnología en el país, en este proyecto de grado se diseñó y construyó un primer microrreactor a partir de elementos disponibles en el mercado nacional, y se estudió su desempeño al efectuar una reacción química industrial relevante en el entorno nacional: la fabricación de biodiesel mediante metanólisis de aceite.

En el grupo de investigación en Termodinámica Aplicada de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle se han venido desarrollando varios proyectos relacionados con el campo de la intensificación de procesos. El presente trabajo de grado se llevó a cabo considerando como objetivo general efectuar un estudio preliminar sobre las posibilidades tecnológicas de utilizar microrreactores para reacciones de oleoquímica. Como objetivos específicos se establecieron los siguientes:

1. Construir un microrreactor experimental en el que se realizará una reacción industrial importante para la oleoquímica nacional (fabricación de biodiesel).
2. Comparar experimentalmente los resultados de efectuar la reacción industrial en el microrreactor, y en un reactor por lotes con agitación, a escala de laboratorio.
3. Analizar la posible aplicabilidad práctica de microrreactores a nivel industrial y formular recomendaciones para adelantar futuras investigaciones en este campo en el laboratorio de termodinámica aplicada de la Universidad.

En el Capítulo 2 se presentan algunos antecedentes relacionados con el desarrollo de microrreactores y se presentan consideraciones importantes sobre la metanólisis de aceites vegetales.

En el Capítulo 3 se describe en detalle el microrreactor que se diseñó y construyó en este trabajo. En el diseño se utilizó como base una revisión bibliográfica de microrreactores para fabricar biodiesel, pues es el primer microrreactor del país y la información sobre diseño y construcción de microrreactores es bastante limitada.

En el Capítulo 4 se presenta la metodología experimental. Brevemente, se seleccionó la reacción de metanólisis de aceite de maíz como reacción modelo. Con base en algunas corridas preliminares se planteó un diseño experimental para explorar el efecto de temperatura y tiempo de residencia en el microrreactor, sobre la concentración másica de ésteres metílicos en la fase oleosa de los productos.

En el Capítulo 5 se presentan y se discuten los resultados del esfuerzo experimental. Se discute por qué no hubo una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados obtenidos las corridas del microrreactor y se analizan las posibles fuentes de error.

En el Capítulo 6 se realiza un análisis del potencial que tiene la tecnología de microrreactores en su posible aplicación a nivel industrial.

Finalmente, el Capítulo 7 resume las conclusiones de este trabajo y ofrece algunas recomendaciones para trabajos futuros.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes

En la década de los 90, en Estados Unidos y en Europa, empezó a emerger la tecnología de microrreactores. Los primeros que se construyeron se utilizaron para reacciones en una sola fase; posteriormente para reacciones en varias fases como líquidos inmiscibles, sistemas gas – líquido, gas – líquido – sólido, entre otros [1,3].

En 1997, en Alemania, se realizó por primera vez la conferencia internacional sobre tecnología de microrreacción (*International Conference on Microreaction Technology, IMRET*). Esta conferencia fue organizada por el Instituto de Microtecnología de Mainz y *DECHEMA*. En ella se reunieron diversos grupos de investigación, además de compañías químicas como DuPont y BASF. Desde entonces ha aumentado significativamente el esfuerzo tanto en el sector académico como en el sector industrial, con miras a desarrollar aplicaciones comerciales [1,4].

Muchos trabajos que se han presentado sobre utilización de microrreactores están centrados en la realización de reacciones en las cuales intervienen componentes explosivos, inflamables, o altamente tóxicos; estableciendo nuevas rutas de proceso. También ha habido interés en procesos con enfriamiento en los cuales se necesita un control muy fino de la temperatura, para evitar reacciones indeseadas y obtener productos de mayor pureza.

En el año 2009 se publicó el “*Handbook of Microreactors: Fundamentals, Operations and Catalysts*”, un manual de 3 volúmenes escrito por Hessel et al. [1]. Sin embargo, aunque se conocen algunos procesos para fabricación comercial de compuestos farmacéuticos

mediante el uso de microrreactores, hasta la fecha no existen reglas de diseño para esta microingeniería [4].

Existen limitaciones para el uso de microrreactores. Por ejemplo, la desactivación cuando se usan catalizadores. Se requiere una efectiva regeneración del catalizador, ya que no se puede hacer el simple cambio de catalizador practicado en los reactores convencionales. El espesor de la pared catalítica es con frecuencia mayor que el diámetro interno del canal, y esto podría impedir la transferencia de calor en reacciones altamente exotérmicas, conduciendo a un comportamiento no isotérmico [1]. Igualmente, las reacciones que tienen sustancias altamente viscosas o partículas en suspensión, son difíciles de llevar a cabo en un microrreactor. Así mismo, el modelamiento de dichos sistemas en la microescala está pobremente desarrollado. Además, se necesitan resolver realmente y con alta confiabilidad todos los problemas que se presentarían al pasar de escala de laboratorio a escala industrial [1].

Existen muchos procesos que se han estudiado para la fabricación de microrreactores, entre los cuales sobresalen: (1) micromaquinado en masa de materiales monocristalinos; (2) impresión con plasma a baja presión; (3) micromaquinado con radiación láser, impresión profunda de vidrio fotosensible; (4) procesos basados en ingeniería de precisión; (5) electroerosión; y (6) polimerización por láser asistido.

Actualmente se realizan esfuerzos para fabricar reactores de  $1 \text{ cm}^3$ , con el aspecto de un panel. Estos reactores monolíticos tienen dos grandes ventajas sobre los reactores tubulares convencionales, las cuales son: menores caídas de presión y una mayor transferencia de calor debida a una mejor conducción en la estructura monolítica. De Croon et al. [5] diseñaron y construyeron un reactor monolítico de platino con 49 canales de 500 micras de diámetro y una longitud de 9 mm, fabricados mediante maquinado convencional en un cubo metálico de platino de  $10 \times 10 \times 9 \text{ mm}^3$ . Cada fila contiene 7 microcanales separados entre sí por una distancia de 500 micras. La distancia entre las filas también es de 500 micras.

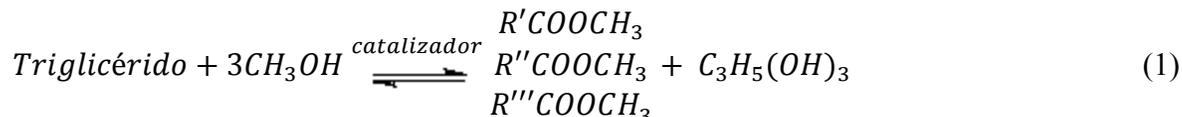
Para algunos sistemas reactivos se pueden reducir considerablemente los tiempos de operación cuando se hace la transición de un reactor por lotes con agitación a un microreactor. En el caso de la reacción de Grignard (utilizada en la producción industrial de Tamoxifen, el cual sirve para tratar el cáncer de mama), Commenge et al. [6] demostraron que se puede reducir el tiempo de operación de 5 horas a menos de 10 segundos. Para alcanzar la misma productividad del reactor por lotes ( $6 \text{ m}^3$ ), es necesario utilizar apenas 5 microreactores en paralelo.

Todo esto señala que existe un potencial importante para la utilización de la tecnología de microreactores en el sector químico. En particular, es relevante el sector oleoquímico, en el cual Colombia tiene grandes posibilidades de desarrollo económico. En efecto, muchas reacciones oleoquímicas ocurren en la interfase entre una fase oleosa y una fase acuosa, y debido a la elevada viscosidad de la fase oleosa presentan severas limitaciones por transferencia de masa. Por ello, en este trabajo se consideró relevante estudiar el comportamiento del sistema de microreacción, en la reacción de metanólisis de aceites vegetales, cuyas características más relevantes se describen a continuación.

## **2.2 Metanólisis de aceites vegetales**

El biodiesel es el nombre por el cual se conoce comúnmente a una mezcla de los ésteres metílicos de ácidos grasos, la cual posee propiedades similares a las del combustible Diesel obtenido del petróleo. El biodiesel es biodegradable, no tóxico y al quemarlo sus emisiones contienen menores cantidades de monóxido de carbono, dióxido de azufre e inquemados que el Diesel a base de petróleo [7].

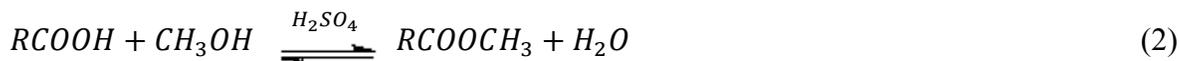
El biodiesel se produce comúnmente por transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta (metanol o etanol), con ácidos, bases o enzimas como catalizadores, o con metanol supercrítico, mediante la siguiente reacción [8]:

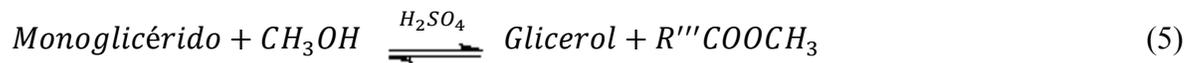
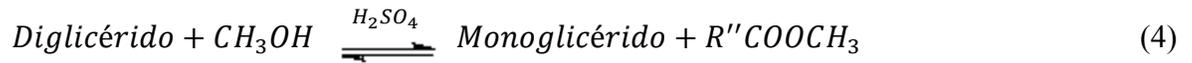
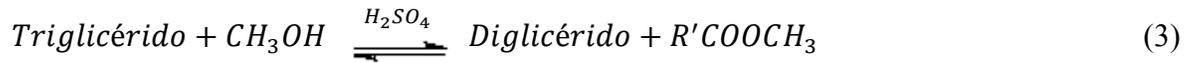


La producción de biodiesel con catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos puede durar de 2 a 24 horas para obtener rendimientos altos de ésteres metílicos de ácidos grasos. La transesterificación a condiciones supercríticas puede tardar pocos minutos, pero se necesitan temperaturas superiores a 300 °C y presiones superiores a 40 MPa [8].

La transesterificación catalizada con ácido requiere tiempos de reacción más largos y temperaturas más altas que la transesterificación con catálisis básica; sin embargo la catálisis ácida es más eficiente cuando la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite supera el 1%. Un estudio de análisis económico [7] mostró que la catálisis ácida (proceso de un solo paso) es más económica que la catálisis básica, la cual requiere un paso extra para convertir los ácidos grasos libres a ésteres metílicos, para evitar la formación de jabón. El jabón hace que la purificación del biodiesel y la separación del catalizador sean más difíciles debido a que se forma una emulsión estable [7,9].

La catálisis ácida es una buena opción para producir biodiesel a partir de aceites con alto valor ácido porque es insensible a los ácidos grasos libres en la materia prima y porque simultáneamente puede transformar ácidos grasos libres y triglicéridos en ésteres metílicos de ácidos grasos mediante esterificación (2) y transesterificación (3-5), respectivamente [9]:





Zheng et al. [7] estudiaron los efectos de la composición del alimento, la temperatura y la velocidad de mezclado sobre la cinética de la transesterificación con catálisis ácida y la determinación de las condiciones óptimas para la reacción. Como variable de respuesta utilizaron el rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos tras 4 horas de reacción; con una relación molar metanol:aceite entre 50:1 y 250:1; una concentración de ácido en el metanol de 0.5 a 1 M (ácido sulfúrico entre 1.5 y 3.5% molar en la mezcla aceite, metanol y ácido); temperatura entre 70 y 80°C; y velocidades de agitación de 100, 400 y 600 rpm. Trabajaron con una presión entre 24.5 y 27.5 psia a 70°C y entre 38.5 y 42.5 psia a 80°C, obteniendo rendimientos de 99% de ésteres metílicos de ácidos grasos.

### 3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL MICRORREACTOR

El microrreactor que se diseñó y construyó en este trabajo está conformado por diez tubos de 1/16" de diámetro externo, 150 µm de diámetro interno, y una longitud de 30 cm, los cuales operan en paralelo. No existen reglas de diseño para el microrreactor, pero en este caso se podría considerar como un reactor tubular. El hecho de que el diámetro sea tan pequeño hace que en él el flujo sea laminar y la caída de presión sea muy grande.

Para establecer el volumen del microrreactor se utilizó una relación de volúmenes proporcionada por Buddoo et al. [10], quien describió una serie de experimentos para comparar la producción de biodiesel en un reactor por tandas y en un microrreactor hecho mediante microfabricación. Según Buddoo et al., la relación de volúmenes está dada por:

$$\frac{V_{MR}}{V_R} = 2.4 \times 10^{-4} \quad (6)$$

donde  $V_{MR}$  = volumen del microrreactor,  
 $V_R$  = volumen de reactor por tandas.

Al aplicar esta relación para un volumen de reactor por tandas de 250 mL (esencialmente un balón de laboratorio de ese volumen), el volumen del microrreactor equivalente es 0.06 mL. Como el volumen del microrreactor es función del número de tubos (N) y del volumen de cada tubo, se tiene entonces que:

$$V_{MR} = \frac{N\pi D^2 L}{4} \quad (7)$$

considerando que la longitud de cada tubo es 30 cm y su diámetro 150  $\mu\text{m}$  ( $15 \times 10^{-3}$  cm), para el volumen del microrreactor ( $0.06 \text{ cm}^3$ ) la Ecuación 7 arroja un número de tubos igual a 10.

La Figura 2 muestra una vista externa del microrreactor. Para soportar los 10 tubos se diseñó una carcasa plana de aluminio, conformada por dos piezas ensamblables. La pieza inferior tiene un canal distribuidor, que reparte el fluido de reacción entre los 10 tubos, los cuales se colocan dentro de canales de  $1/16''$  de ancho por  $1/16''$  de alto.

La Figura 3 muestra un detalle del canal distribuidor. Los canales están separados por barras de  $1/8''$  de espesor y  $1/16''$  de alto. Este espesor suministra la resistencia mecánica apropiada para evitar que tales separadores se quiebren con facilidad. En el otro extremo (la salida de los tubos) existe un canal colector similar en diseño al canal distribuidor.

El sistema de calentamiento del microrreactor consiste de 4 resistencias de cartucho, de 115 mm de largo y  $3/8''$  de diámetro. Las resistencias son de 120 W a 110 V y se conectan en paralelo a un Variac, el cual está conectado a un controlador de temperatura. Del controlador de temperatura sale una termocupla al microrreactor. La termocupla es tipo K de  $2''$  de largo y de  $1/8''$  de diámetro. Los fluidos entran y salen por la parte superior del microrreactor, a través de puertos especialmente diseñados para ello.

Para fabricar el microrreactor se contactó al Sr. Tulio Bueno, quien utilizó una fresadora industrial que permitió hacer los canales cuadrados de  $1/16''$  de lado sobre una placa de aluminio. Los tubos del microrreactor son Swagelok de  $1/16''$  de acero inoxidable 316.

La Figura 4 muestra la placa de aluminio superior ya construida. A esta placa se atornillaron varias estructuras de aluminio. En el centro se atornilló la placa que contiene los 10 canales cuadrados que van a llevar los tubos del microrreactor. En el extremo

izquierdo se atornilló el canal distribuidor y en el derecho se atornilló el canal colector. Igualmente se abrieron perforaciones para entrada de la mezcla reaccionante y salida de los productos.

La Figura 5 muestra la placa de aluminio con los 10 canales cuadrados hechos con una fresadora industrial. Los 6 agujeros que se observan permiten atornillar esta placa a la placa de la Figura 4.

La Figura 6 muestra una vista superior de las estructuras de aluminio de la tapa inferior ensambladas. En esta imagen se puede ver que los canales distribuidor y colector son especulares en su geometría para lograr una distribución uniforme de los reactivos y una colección uniforme de los productos. Esto quiere decir que si a la entrada de uno de los tubos (desde el canal distribuidor) hay poca resistencia al flujo, a la salida de dicho tubo (al canal colector) se compensará con mayor resistencia al flujo y viceversa.

La Figura 7 muestra la placa de aluminio plana o inferior. Esta placa se une a la placa de aluminio superior mediante 6 tornillos. La Figura 8 muestra una imagen de la placa inferior del microrreactor listo para ensamblarle la placa superior.

La Figura 9 muestra el microrreactor con el accesorio de Swagelok para conectar una manguera en cada extremo. Los reactivos y productos entran y salen del microrreactor, respectivamente, en unas mangueras de teflón de 1/8". Las mangueras se acoplan al microrreactor de aluminio mediante conexiones *Swagelok* NPT de 1/8" (conector macho SS-200-1-2).

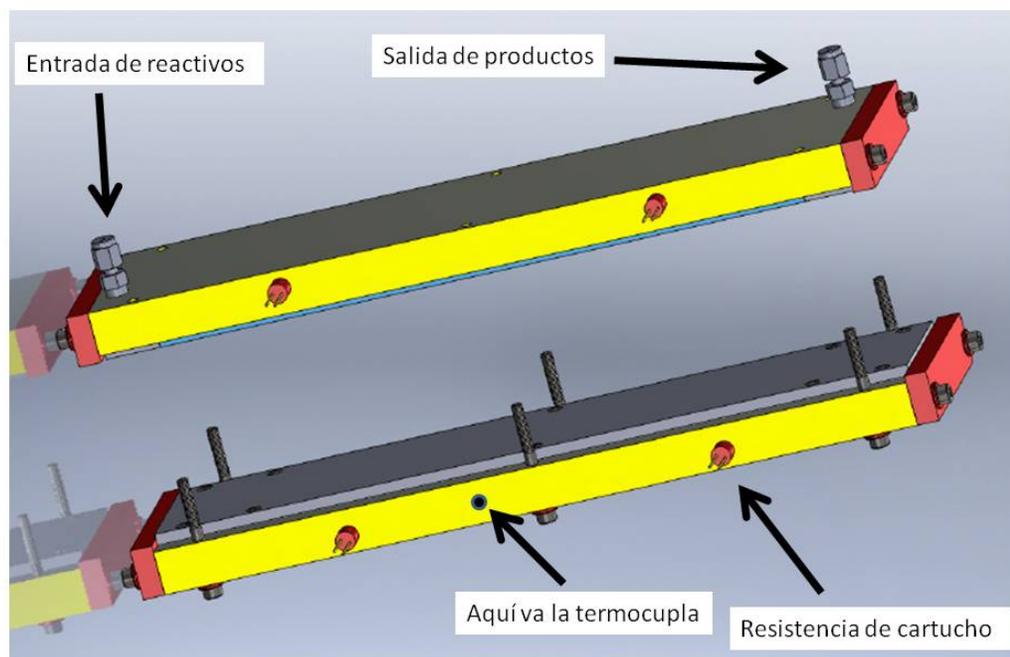


Figura 2. Vista externa del microrreactor.

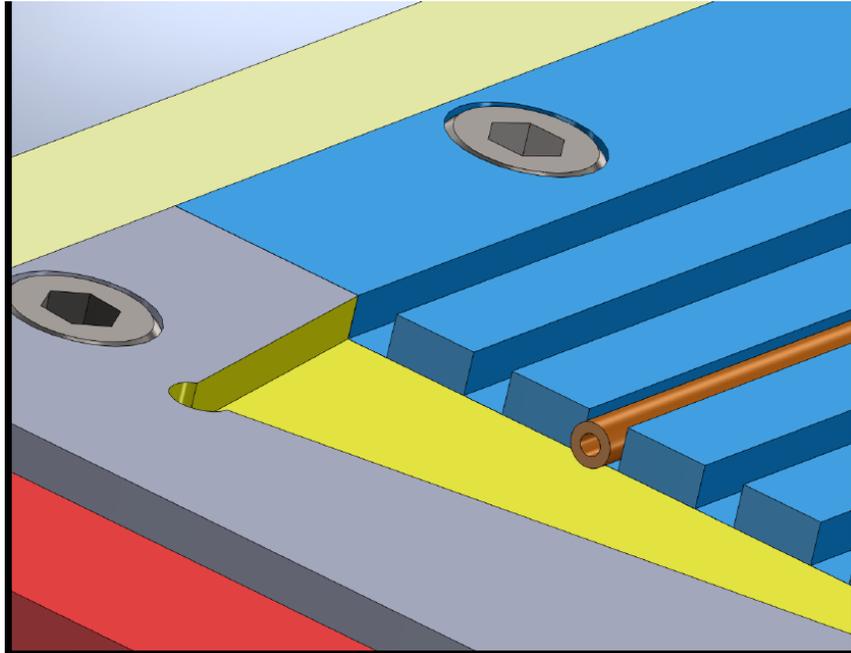


Figura 3. Canal distribuidor o colector.

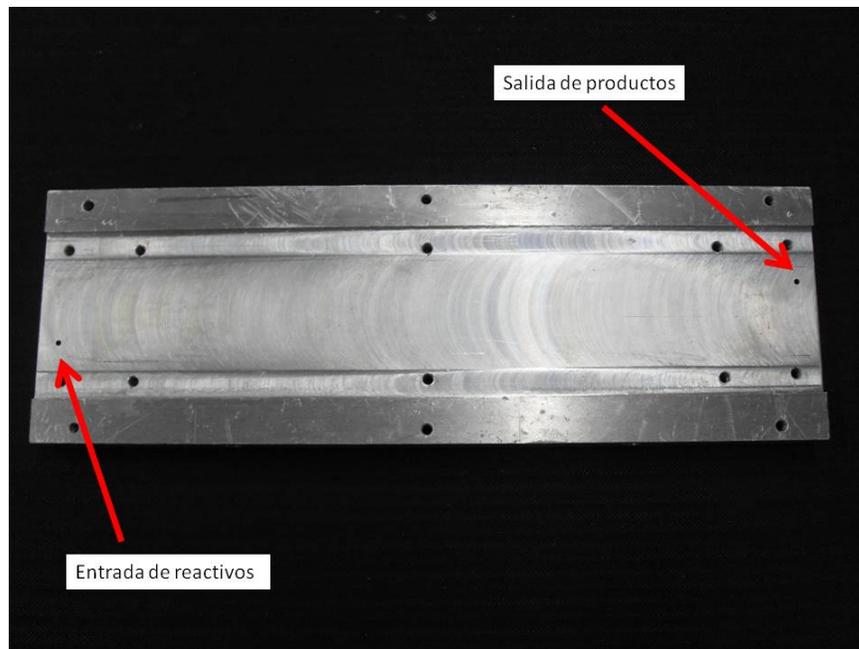


Figura 4. Placa de aluminio superior.

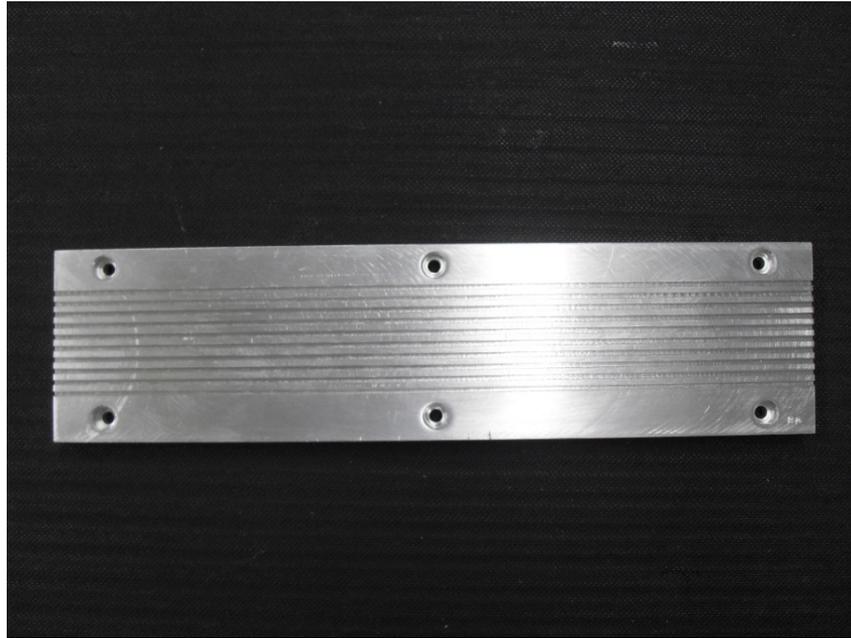


Figura 5. Placa con 10 canales cuadrados hechos con una fresadora industrial.

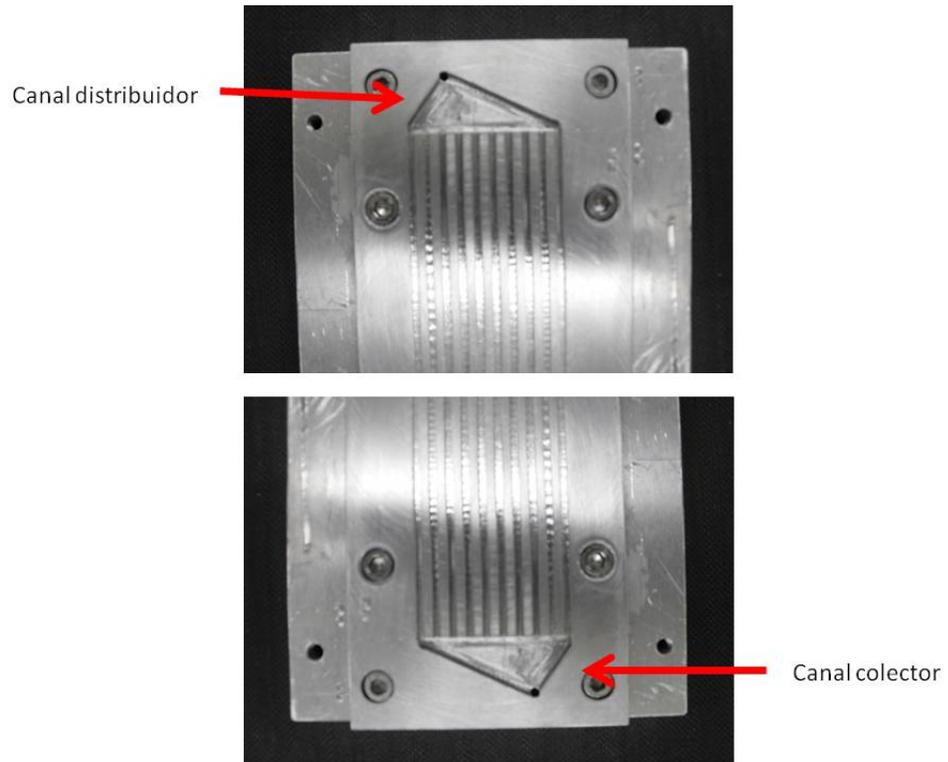


Figura 6. Estructuras de aluminio de la tapa inferior ensambladas.



Figura 7. Placa de aluminio plana o inferior.

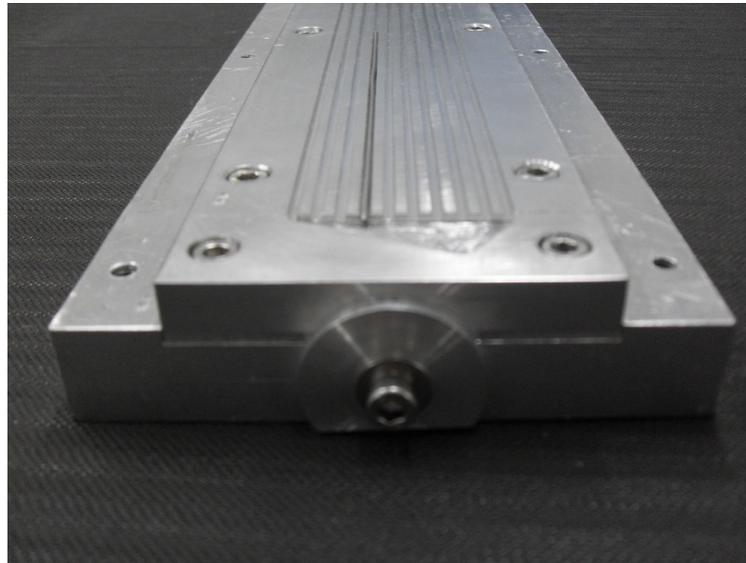


Figura 8. Imagen de la placa inferior del microreactor listo para ensamblarle la placa superior

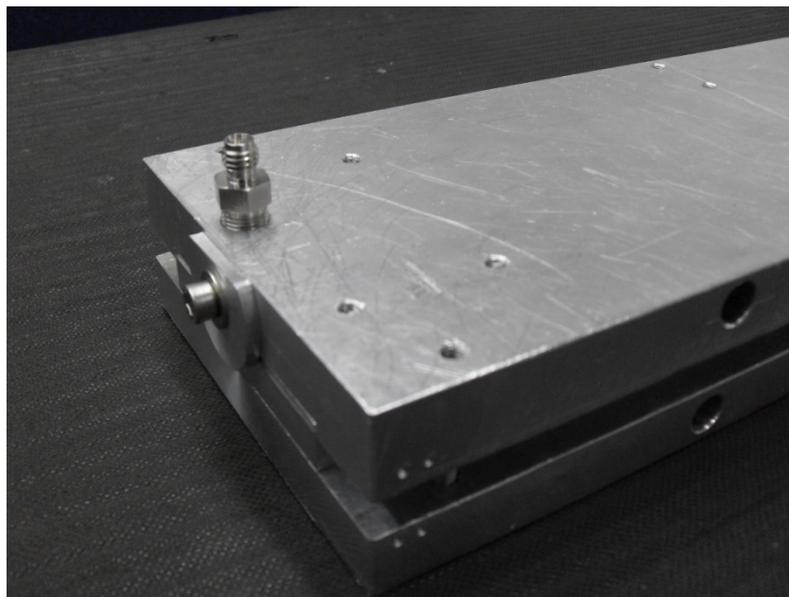


Figura 9. Microreactor con el accesorio de Swagelok para conectar una manguera de teflón en cada extremo.

Para sellar las dos placas del microrreactor de manera que no hubiera escapes en el distribuidor o en el colector se utilizó silicona roja *Loctite* para altas temperaturas en todas las partes donde pudiera haber fugas. Para asegurar que la mezcla reactiva fluyera por dentro de los tubos y no por los canales donde estos reposan, se agregó silicona justo en los extremos de contacto entre cada tubo y su correspondiente canal, haciendo dos líneas perpendiculares a los tubos, en cantidades muy pequeñas para no afectar la transferencia de calor entre los canales de aluminio y el tubing de acero inoxidable. El tiempo de curado fue de 24 horas.

La Figura 10 muestra el montaje completo del microrreactor. El sistema de dosificación de reactivos consistió de una bomba de jeringas marca KD Scientific 101. Para acoplar una jeringa a una manguera de teflón PFA, se le corta la punta a una aguja calibre 18 G (con un cortador de *tubing*). Para sellar la aguja dentro de la manguera de teflón de 1/8", es necesario aplicarle Superbonder *Loctite* antes de apretarla con la férula de una unión de 1/8" a 1/8" en bronce. El microrreactor se aisló con fibra de vidrio.

En una corrida experimental típica, primero se ajusta la temperatura deseada en el controlador, y mientras esta alcanza estado estacionario se prepara la mezcla reactiva, la cual consistió en una emulsión de metanol en aceite. Para prepararla, una mezcla de metanol y aceite de maíz, en proporciones deseadas, se mezcla con una pequeña cantidad de un emulsificante (Span 80), como se discute en el siguiente capítulo. Tal mezcla se dosifica mediante la bomba de jeringas a una tasa de flujo predefinida de acuerdo con el tiempo de residencia deseado. Se descarta el producto obtenido durante un tiempo determinado y luego se recolecta el producto para llevarlo a análisis químicos.

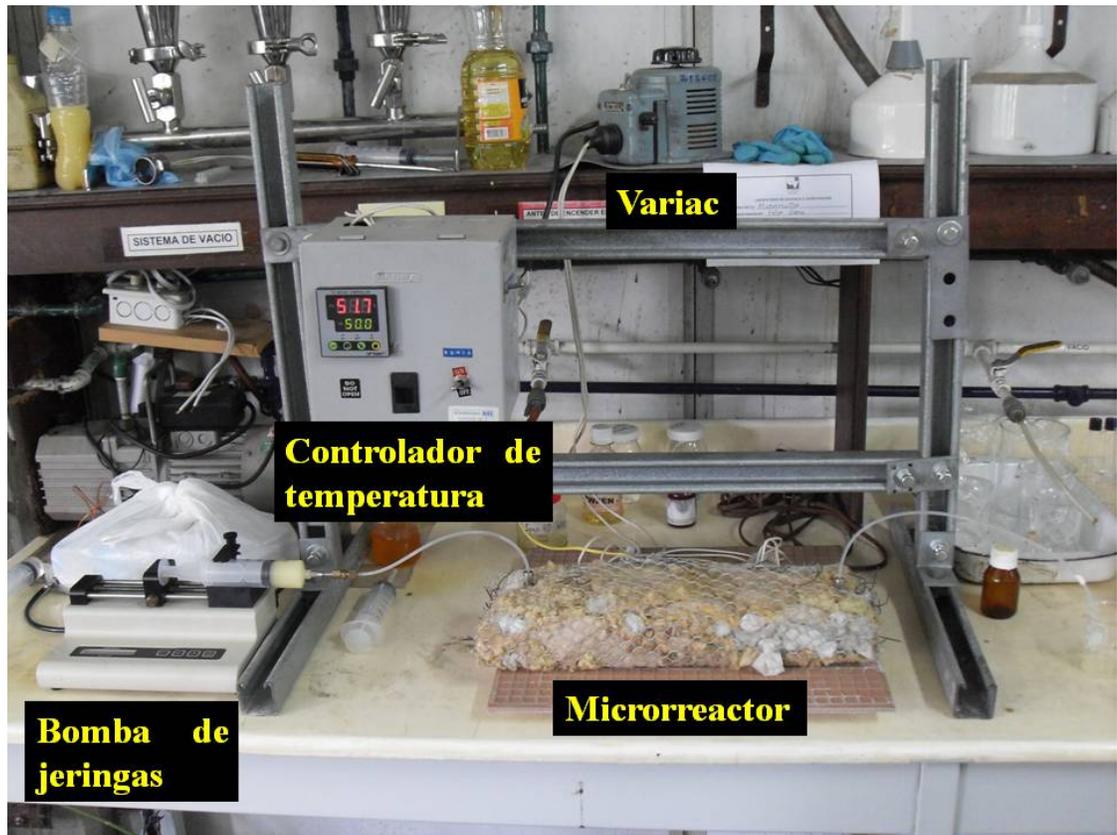


Figura 10. Montaje completo del microrreactor.

## **4. EXPERIMENTAL**

### **4.1 MATERIALES Y EQUIPOS**

#### **4.1.1 Materiales**

Metanol al 99.5% suministrado por Agenquímicos. Aceite de maíz marca Éxito. Emulsificante monooleato de sorbitán (Span 80) suministrado por Protécnica Ingeniería S.A. El peso molecular del aceite de maíz se halló mediante saponificación (análisis por triplicado) y el resultado fue  $1097.7 \pm 102.7$  g/gmol.

#### **4.1.2 Equipos**

- Bomba de jeringas KD Scientific 101: Capacidad para una jeringa desde 10  $\mu$ L hasta 60 mL o para dos jeringas desde 10  $\mu$ L hasta 10 mL cada una. Fuerza lineal de 40 lbf (18 kgf). Para una jeringa de 60 mL el caudal va desde 0.001 mL/min hasta 1.175 mL/min.
- Controlador de temperatura del microrreactor: Controlador PID (Maxthermo MC 5438) conectado a una termocupla tipo K (Omega).

### **4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **4.2.1 Preparación de la mezcla reaccionante**

El equipo descrito en el capítulo anterior posee una sola bomba, que puede manejar una o dos jeringas simultáneamente. Si bien eventualmente se podrían utilizar las dos jeringas para bombear simultánea e independientemente el metanol y el aceite, la elevada viscosidad

de este último (65 cP a 20 °C) hace que sea difícil operar el equipo dentro de un intervalo de flujos apropiado. Por ello, se juzgó más conveniente preparar de antemano una emulsión con las proporciones deseadas de metanol y aceite, y utilizar una sola jeringa.

La Figura 11 muestra una microfotografía de la emulsión de metanol en aceite que se preparó para usarla como mezcla reaccionante en este trabajo. Inicialmente el metanol y el aceite se filtraron al vacío a través de un filtro de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$  para evitar introducir sólidos en el microrreactor que pudieran taponarlo. Luego se preparó una emulsión de metanol en aceite con una relación molar metanol:aceite de 4:1. Se utilizó monooleato de sorbitán (Span 80) como emulsificante en una cantidad equivalente al 2% de la masa de metanol y aceite. Para ello, En un beaker de 1000 mL se agregó primero el Span 80, luego se agregó el aceite y se aplicó agitación y calor. Se esperó a que el contenido del beaker quedara otra vez a temperatura ambiente y se agregó metanol. Se volvió a agitar y luego se introdujo el beaker en un baño de ultrasonido por 40 minutos. De esta manera se formó una emulsión que mostró ser estable al menos por 3 horas. Como se observa en la Figura 11, muchas de las gotas de la fase dispersa (metanol) tienen un tamaño entre 7 y 8  $\mu\text{m}$ .

Algunas determinaciones de la viscosidad de la emulsión mostraron un descenso radical de esta propiedad con respecto a la del aceite puro. Por ejemplo, como se mencionó, a 30 °C la viscosidad del aceite puro es aproximadamente 60 cP, en tanto que la de la emulsión fue 36.0 cP. A temperaturas mayores la viscosidad decrece exponencialmente, de modo que se logró una viscosidad de la emulsión igual a 18.9 cP a 50 °C. Este valor de la viscosidad fue un insumo importante para determinar la presión a la entrada del reactor, a fin de no superar un valor al cual la unión se separa de la pieza de tubo de teflón. Brevemente, para ello se utilizó la ecuación de Hagen-Poiseuille [11] con el caudal y la presión de salida conocidos (el caudal determinado del tiempo de residencia, y la presión de salida igual a la atmosférica, respectivamente).



Figura 11. Microfotografía de la emulsión de metanol en aceite.

#### 4.2.2 Pruebas preliminares

Como un primer intento de exploración en el uso del reactor para la reacción de metanólisis, se efectuaron dos corridas experimentales., a las condiciones de temperatura y tiempo de residencia que se muestran en la Tabla 1. Las temperaturas se seleccionaron por debajo de 65 °C para evitar que se evaporara el metanol (el punto de ebullición normal del metanol puro es 65 °C). Los tiempos de residencia se seleccionaron a partir de un análisis de la literatura relacionada con la utilización de microrreactores microfabricados, para la producción de biodiesel [12,13]. En las pruebas no se utilizó catalizador alguno, puesto que el aluminio es sensible a bases o ácidos fuertes y porque así se facilita la separación de la

fase oleosa, donde está el biodiesel. Además, la presencia de ácidos o bases fuertes generalmente desestabilizan las emulsiones.

Tabla 1. Condiciones de las pruebas preliminares.

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)
1	50	31.8
2	50	60

El producto obtenido en cada corrida, aproximadamente 5 mL, se dejó separar en una fase acuosa y una oleosa. Una muestra de la fase oleosa se llevó a análisis mediante cromatografía de gases. En esta parte se contó con el apoyo del laboratorio del Dr. Hipólito Isaza, del Departamento de Química de la Universidad del Valle.

Se siguió un protocolo de cromatografía estándar para determinación de ésteres metílicos de ácidos grasos en muestras oleosas. Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu GC-MS, QP2010 Ultra). 500  $\mu$ L de la fase orgánica se mezclaron con 400  $\mu$ L de hexano y 100  $\mu$ L de una solución de 10 mg de eicosano como estándar interno, en 5 mL de hexano. 2  $\mu$ L de la mezcla se inyectaron al cromatógrafo. Se usó una columna XTI-5 de Restek, de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. El gas portante fue helio, con una tasa de flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector fue 310 °C, en tanto que el programa de temperatura fue como sigue: inicialmente 180 °C durante 2 min, luego una rampa a una tasa de 4 °C/min hasta 300 °C, y luego 300 °C durante 10 min.

La Tabla 2 muestra el resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 1. Se muestran las áreas correspondientes a los 5 picos más importantes. El pico 2 corresponde al estándar interno, en tanto que los otros cuatro picos corresponden a ésteres metílicos, cada uno de los cuales se identificó de acuerdo con su señal en el

espectrómetro de masas. La concentración de los ésteres metílicos en la fase orgánica se obtuvo mediante la ecuación:

$$C_{FAME} = \frac{C_{IS}}{A_{IS}} \sum_i A_i \quad (8)$$

donde  $C_{FAME}$  = concentración de los ésteres metílicos,

$A_i$  = área correspondiente al ester  $i$ ,

$A_{IS}$  = área correspondiente al eicosano,

$C_{IS}$  = concentración del estándar interno.

La concentración del estándar interno se determinó de las cantidades descritas dos párrafos arriba para la mezcla que se inyectó al cromatógrafo (500  $\mu$ L de fase oleosa, 400  $\mu$ L de hexano y 100  $\mu$ L de una mezcla de 10 mg de estándar interno en 5 mL de hexano), y resultó ser 0.444 mg de estándar interno/g de fase oleosa. A partir de este valor, se utilizó la Ecuación 8 para calcular la concentración de los ésteres metílicos en la fase oleosa (en mg/g), la cual se convirtió a porcentaje en peso. Como resultado, la concentración de ésteres metílicos en la corrida preliminar 1 resultó ser 0.044%.

La Tabla 3 muestra el resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 2. Esta vez solo se encontraron 3 ésteres metílicos, cuya concentración en la fase orgánica, determinada con el procedimiento descrito arriba, resultó ser 0.052%, es decir, cerca de 1.3 veces el contenido obtenido en la corrida preliminar 1. Esto es consistente con el hecho de que la corrida preliminar 2 tuvo el doble de tiempo de residencia que la corrida preliminar 1.

Tabla 2. Resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 1 (50 °C, 31.8 s).

Pico	Sustancia	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	6383120
2	Eicosano	17446967
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	7223003
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	2963202
5	Ácido octadecanoico, metil éster	943912

Tabla 3. Resultado del análisis cromatográfico de la fase oleosa obtenida en la corrida preliminar 2 (50 °C, 60 s).

Pico	Sustancia	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	10036278
2	Eicosano	18756818
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	10469014
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	3573925

#### 4.2.2 Diseño experimental

La Tabla 4 muestra el diseño experimental que se planeó para estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre la concentración másica de ésteres metílicos en la fase oleosa. Se trata de un diseño factorial  $2^2$  con dos réplicas en el punto central. De acuerdo con los resultados de las pruebas preliminares, la temperatura se consideró entre 30 y 50 °C, y el tiempo de residencia entre 60 y 120 s. Las corridas centrales (corridas 4 y 5) proporcionan una idea del error experimental, con cuya magnitud se puede juzgar la

significancia del efecto de las dos variables consideradas sobre la concentración de ésteres metílicos en el producto.

Tabla 4. Diseño experimental.

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)
1	30	60
2	50	120
3	30	120
4	40	90
5	40	90
6	50	60

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

La Figura 12 muestra los resultados del diseño de experimentos del microrreactor. Para cada corrida experimental realizada a un valor del tiempo de residencia y otro de la temperatura, se reporta la relación entre la concentración de ésteres metílicos en la fase oleosa obtenida para la corrida, y la concentración obtenida para la corrida preliminar 1 (0.044%). Observe que en el punto central una réplica dio 1.2 y la otra dio 1.7. Esta diferencia de aproximadamente 0.5 es al menos de la misma magnitud que las diferencias que hay entre los puntos del diseño experimental. Esto significa que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados que se obtuvieron para todas las corridas experimentales.

En el punto central las dos réplicas difieren mucho debido probablemente a errores experimentales en la preparación de las muestras para análisis cromatográficos, debido a que se utilizan cantidades muy pequeñas, difíciles de medir con precisión en micropipetas. También puede haber errores experimentales en las corridas porque el microrreactor siempre se lavó con agua a 50 °C entre corridas y tras más de 1 hora en cada corrida, se observó que en la manguera de teflón todavía salían unas gotitas de agua. Además, no se sabía cómo estaba la emulsión dentro del microrreactor, pues ésta se podría romper dentro del canal distribuidor, situación que no es posible observar visualmente.

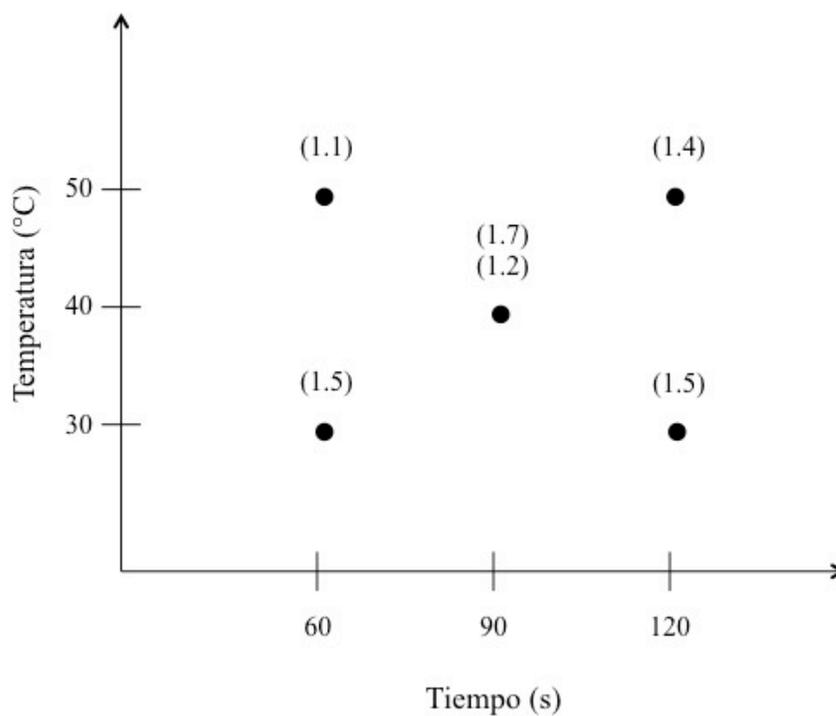


Figura 12. Resultados del diseño experimental.

## 5.2 DISCUSION

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 12, un análisis de varianza de los datos mostraría que en los intervalos estudiados no hay un efecto estadísticamente significativo ni del tiempo de residencia ni de la temperatura de reacción, sobre la concentración de ésteres metílicos en la fase oleosa producida.

Es importante anotar que en adición a las dificultades experimentales señaladas en la sección anterior, las bajas concentraciones producidas pueden deberse también a que los

experimentos se corrieron sin utilizar catalizador alguno. A este respecto se puede comentar que el aluminio en el cual se construyó la carcasa del microrreactor es sensible a bases y ácidos fuertes, que son los componentes que en este caso se usan con mayor frecuencia como catalizadores. Además, como para bombear la mezcla reactiva se usó una sola jeringa, fue necesario preparar dicha mezcla utilizando un emulsificante, y es posible que este componente haya podido tener un efecto deletéreo sobre la velocidad de reacción.

Por otra parte, comparar el desempeño de un microrreactor con el de un reactor por tandas involucra diferentes variables, como se ha señalado en la literatura. Por ejemplo, Wen et al. [12] reportan una comparación de desempeño entre un reactor por tandas y un microrreactor de acero inoxidable hecho mediante técnicas de microfabricación, conformado por microcanales que se cruzan en zig-zag. Ellos primero establecieron las condiciones óptimas para que su microrreactor alcanzara el mayor rendimiento de biodiesel (llegaron a un rendimiento de 97.3 % en un tiempo de residencia de 28 s, usando un catalizador). Para que el reactor por tandas alcanzara el mismo rendimiento del microrreactor, se utilizó una velocidad de agitación a la cual se logró el máximo rendimiento, con idénticas relación molar de reactivos, concentración de catalizador y temperatura de reacción. Para que el reactor por tandas alcanzara el mismo rendimiento que alcanzó el microrreactor en 28 s, se necesitó un tiempo de reacción de 1 hora. El consumo de energía por gramo de biodiesel en una hora fue 54.5 J/g para el microrreactor y 133.2 J/g para el reactor batch.

En este trabajo se quiso realizar un ejercicio similar para el microrreactor construido en nuestro laboratorio. Sin embargo, las bajas concentraciones de ésteres metílicos obtenidas impidieron la realización de tal actividad. Es posible que mediante un recubrimiento de las partes húmedas de la carcasa de aluminio (por ejemplo, electrolíticamente), este material se pueda proteger de la acción de ácidos y bases fuertes, y permita la utilización de un catalizador. La literatura arriba señalada indica que la tecnología de microrreacción tiene ventajas sobre la tecnología convencional de reacción.

## **6. EL POTENCIAL DE USAR MICRORREACTORES A NIVEL INDUSTRIAL**

En este capítulo se hace un análisis basado en la literatura, del potencial técnico y económico de usar microrreactores a escala industrial. Hay tres aspectos claves, que son: primero, cómo construir un microrreactor que sea capaz de manejar los flujos necesarios en escala industrial; segundo, técnicamente qué se puede lograr con los sistemas de microrreacción que no se pueda lograr con tecnología convencional; y finalmente, cuáles serían las posibles ventajas económicas de tales sistemas, o en qué casos puede ser más útil su implementación.

En la literatura se reporta que para construir un sistema de microrreacción útil a escala industrial, la idea es incrementar la capacidad de proceso de un microrreactor base adicionando canales en paralelo tanto horizontal como verticalmente, en lugar de cambiar dimensiones como diámetros de tubos o de recipientes, que es lo que se hace con los reactores convencionales. La capacidad primero se incrementa adicionando microcanales en paralelo horizontalmente, dentro de una unidad de microrreacción similar a la construida en este trabajo. Posteriormente la capacidad se incrementa adicionando unidades de microrreacción verticalmente, para formar capas apiladas de unidades de reacción. Este método de escalado conserva las mismas características de la reacción química y las propiedades de transporte de cada microcanal, pero introduce desafíos en cuanto a manufactura, distribución de flujo e integración dentro de la planta [14].

Estos dispositivos de microcanales se fabrican con técnicas de producción en masa como prensado, apilado, unión por difusión y maquinado, llegándose a construir dispositivos de más de 500 kg. Estos dispositivos se pueden integrar dentro de una planta química convencional [14].

Al utilizar sistemas de microrreacción se puede lograr mejor control de la temperatura, disminución de la concentración de subproductos y una mayor seguridad cuando se opera en regímenes de posible inflamabilidad de mezclas. Los tipos de reacción donde los microrreactores se han resultado ser ventajosos incluyen reacciones de oxidación, deshidrogenación y alquilación, entre otras. La tecnología de microcanales también es ventajosa en aplicaciones de separación y mezclado que están limitadas por la transferencia de masa, entre las que se incluyen procesos para convertir gas natural en productos líquidos útiles, y procesos de emulsificación [14].

Se han desarrollado muchas estrategias para distribuir bien el flujo en grandes dispositivos de microcanales. Sin embargo, ninguna distribución de flujo es perfectamente uniforme en un dispositivo de varios canales, por lo que la meta es diseñar una buena distribución con mínima caída de presión adicional, para que el proceso opere con buen control. La caída de presión adicional de la distribución de flujo de canal a canal no debería exceder el 20% de la caída de presión en los microcanales conectores [14].

Un método para cuantificar la distribución del flujo en canales paralelos es con el índice de calidad Q definido por la ecuación [14]:

$$Q = \frac{(m_{max}-m_{min})}{m_{max}} \quad (9)$$

donde  $m_{max}$  = flujo másico máximo,  
 $m_{min}$  = flujo másico mínimo.

Un índice de calidad cero significa una distribución perfecta; un valor de 100% significa que no hay flujo en al menos uno de los canales; y un valor mayor al 100% implica un contraflujo en al menos un canal. Los modelos de procesos integrados han mostrado que se puede lograr un desempeño aceptable con un Q menor al 20%.

Debido a la intensificación de procesos que ofrece la tecnología de microrreactores, en algunos casos es posible reemplazar los reactores a escala piloto por pequeñas plantas cuya respuesta es más rápida y más flexible, con menores costos de capital y de operación [3].

Otra área de posible aplicación es en el escalado de reacciones peligrosas, como por ejemplo en la fabricación de explosivos tales como el TNT. Diseñar e implementar plantas piloto para una aplicación como esta es mucho más costoso que una síntesis continua en una escala mucho más pequeña, dentro de una campana de laboratorio con menor blindaje y controles más simples, mientras se siguen satisfaciendo estándares de seguridad [3].

Los arreglos de microrreactores en paralelo ofrecen una flexibilidad extraordinaria para modificar volúmenes de producción de acuerdo con las necesidades de producción de una compañía. Es necesario notar que la capacidad de producción de un sistema de microrreacción se puede modificar simplemente conectando o desconectando unidades de reacción según sea la necesidad [3].

Escalar microrreactores es más fácil debido a que involucra arreglos de microrreactores en paralelo. Una ventaja es que el reactor que se diseña y se optimiza en el laboratorio será finalmente el mismo reactor que se utiliza para la producción comercial. Además de mejorar la seguridad en los procesos, esto evita trabajar con reacciones poco comprendidas en escala piloto [3].

En cuanto a las posibles aplicaciones comerciales, es claro por supuesto que es la economía de los procesos y los productos la que determina finalmente si la tecnología de microrreactores se puede utilizar para la producción industrial de un determinado producto. En general, para favorecer la economía el producto debe ser de gran valor o tener un alto costo de transporte. En efecto, varias compañías en el mundo están comercializando microrreactores que se pueden utilizar para producción en el sitio de demanda.

Un análisis de negocios en el entorno Europeo sugiere que los mercados de química fina y especialidades químicas representan un mercado viable con un potencial económico de 140 millones de euros dentro de 15 a 20 años [3]. Otro documento menciona la puesta en marcha de varias plantas de producción basadas en el escalado de microrreactores: (1) un polímero de alto valor agregado en DSM; (2) una planta de pigmentos de 1000 toneladas por año en Clariant (CH); y (3) muchas plantas de producción en Degussa [3].

La mayoría de empresas industriales catalogan las microtecnologías en el grupo “alto riesgo – alto potencial”. El alto riesgo se debe principalmente al cambio fundamental en la cadena tecnológica, al igual que la aplicación de nuevos catalizadores para acelerar los procesos en muchos casos. La desactivación del catalizador rociado en las paredes del microcanal en la forma de una película fina, requiere el reemplazo del módulo del reactor, lo que trae costos adicionales. La experiencia de empresas químicas al utilizar microrreactores en los últimos años hace que el riesgo al pasar a las microtecnologías sea “moderado” en muchos procesos químicos. Las ventajas de la integración de nuevas tecnologías son principalmente una reducción del consumo de energía y una reducción considerable en la formación de subproductos, lo que permite que las empresas disminuyan sus costos de operación. Probablemente, se necesitarán de 5 a 10 años para una amplia integración de las microtecnologías en la industria, lo cual requerirá grandes inversiones para entrenar nuevamente al personal [15].

## 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 7.1 CONCLUSIONES

En este trabajo de grado se construyó un microrreactor a partir de materiales disponibles en el mercado nacional, y en ese sentido es el primer microrreactor que se fabrica en el país. La parte más importante son los tubos de acero inoxidable de un diámetro interno de 150  $\mu\text{m}$ , los cuales, al ser componentes estándar que se producen industrialmente, tienen un costo muy bajo en comparación con canales que se fabricarían con técnicas especiales de microfabricación.

El microrreactor construido en el laboratorio de Termodinámica Aplicada de la Universidad del Valle puede servir para estudiar diversas reacciones de oleoquímica. Por ejemplo, la hidrólisis de aceites vegetales que se usa para producir ácidos grasos, materia prima para la industria de surfactantes y detergentes. Esta reacción ocurre en la interfase aceite – agua. Otro ejemplo es la glicerólisis de aceites vegetales que se usa para producir monoglicéridos y diglicéridos, los cuales sirven como emulsificantes en las industrias alimenticia, cosmética y farmacéutica. Esta reacción ocurre en la interfase aceite – glicerol.

En este trabajo se usó el microrreactor para explorar la metanólisis no catalizada de aceite de maíz a temperaturas relativamente bajas (30 a 50 °C). Se obtuvieron concentraciones bajas de ésteres metílicos en la fase oleosa, la máxima de 0.075%, para los tiempos de residencia considerados (entre 60 y 120 s). Tales bajas concentraciones son probablemente resultado de la ausencia de catalizador, o de tiempos de residencia muy cortos, o de un efecto del emulsificante que se usó para preparar la mezcla reactiva, o de una posible

ruptura de la emulsión en el canal distribuidor de la reacción, efecto que no es visible para el experimentador.

Para el diseño de experimentos con dos niveles de temperatura y dos niveles de tiempo de residencia no se observaron diferencias estadísticamente significativas en los resultados de las corridas experimentales. Por tal motivo no se pudo hacer un análisis de varianza para determinar cuál fue la corrida con mejor desempeño y poder comparar dicha corrida con una que se hiciera en un reactor por tandas a las mismas condiciones. En efecto, es difícil comparar un microrreactor con un reactor por tandas, a no ser que se conozca en qué tiempo de reacción el reactor por tandas alcanza el mismo rendimiento que el microrreactor. El reactor por tandas puede producir mayor cantidad de ésteres metílicos que el microrreactor para un determinado tiempo de reacción, porque el caudal que pasa por el microrreactor es muy pequeño.

## **7.2 RECOMENDACIONES**

Para continuar con estudios sobre sistemas de microrreacción en el grupo de investigación se formulan las siguientes recomendaciones:

1. Utilizar dos bombas para mover independientemente el metanol y el aceite, y realizar la emulsificación de estos reactivos mediante un micromezclador. De esta manera se evitaría usar emulsificantes y se podría suministrar directamente un catalizador ácido o básico. En este caso sería necesario que la jeringa para bombear el aceite se mantenga caliente mediante un sistema eléctrico diseñado para tal fin.
2. Estudiar el uso del metóxido de sodio e investigar la resistencia a la corrosión del aluminio en presencia de este componente. También se pueden evaluar tiempos de residencia más largos (superiores a 5 minutos) para incrementar la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos en la fase oleosa de los productos.

3. Evaluar la posibilidad de recubrir el aluminio con una capa anticorrosiva o fabricar todo el microrreactor en acero inoxidable.

4. Un tema para consideración futura, es el uso de dinámica de fluidos computacional y de modelos multifísicos que den una guía en la creación de distribuciones de flujo uniformes tanto para los tubos (reactivos y productos) como para las carcassas (fluidos de transferencia de calor) de estos microsistemas, especialmente cuando hay reacciones altamente exotérmicas.

**APÉNDICE A**  
**PROGRAMA DE GC-MS**

Los productos del microrreactor se recolectaron en un tubo de ensayo. En el tubo de ensayo quedaba una fase oleosa de la cual se tomaban 500 µL para agregarlos a un vial. Al vial se introdujeron también 100 µL de una disolución de 10 mg de eicosano (estándar interno) en 5 mL de hexano, y 400 µL de hexano. El siguiente fue el programa de análisis de cromatografía.

**[AOC-20i+s]**

# of Rinses with Presolvent :5  
 # of Rinses with Solvent(post) :5  
 # of Rinses with Sample :2  
 Plunger Speed(Suction) :High  
 Viscosity Comp. Time :0.2 sec  
 Plunger Speed(Injection) :High  
 Syringe Insertion Speed :High  
 Injection Mode :Normal  
 Pumping Times :5  
 Inj. Port Dwell Time :5.0 sec  
 Terminal Air Gap :No  
 Plunger Washing Speed :High  
 Washing Volume :8uL  
 Syringe Suction Position :0.0 mm  
 Syringe Injection Position :0.0 mm  
 Solvent Selection :All A,B,C

**[GC-2010]**

Column Oven Temp. :180.0 °C  
 Injection Temp. :310.00 °C  
 Injection Mode :Split  
 Flow Control Mode :Linear Velocity  
 Pressure :103.8 kPa  
 Total Flow :9.0 mL/min  
 Column Flow :1.00 mL/min  
 Linear Velocity :38.4 cm/sec  
 Purge Flow :3.0 mL/min  
 Split Ratio :5.0  
 High Pressure Injection :OFF  
 Carrier Gas Saver :ON  
 Carrier Gas Saver Split Ratio :1.0  
 Carrier Gas Saver Time :1.00 min  
 Splitter Hold :OFF  
 Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	180.0	2.00
4.00	300.0	10.00

## APÉNDICE B

### Resultados de Cromatografía para muestras obtenidas en el diseño experimental

Las condiciones a las cuales se obtuvo cada muestra se especifican en la Tabla 4 del texto.

Tabla B1. Análisis de la muestra 1.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	15241370
2	Eicosano	44263866
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	28342494
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	21572463
5	Metil estearato	2712242

Tabla B2. Análisis de la muestra 2.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	13299901
2	Eicosano	49145283
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	29232914
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	21669363
5	Ácido octadecanoico, metil éster	2653631

Tabla B3. Análisis de la muestra 3.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	13338152
2	Eicosano	44329410
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	30739527
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	22382345

Tabla B4. Análisis de la muestra 4.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	13642866
2	Eicosano	42654271
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	31463331
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	24482401
5	Ácido octadecanoico, metil éster	2876734

Tabla B5. Análisis de la muestra 5.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	11421250
2	Eicosano	46015350
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	26307267
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster	19263850

Tabla B6. Análisis de la muestra 6.

Pico	Nombre	Área
1	Ácido hexadecanoico, metil éster	10448549
2	Eicosano	46880347
3	9,12-Ácido octadecadienoico (Z,Z)-, metil éster	24423225
4	9-Ácido octadecenoico, metil éster, (E)-	18651729

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. N. Kashid & L. Kiwi – Minsker, “Microstructured reactors for multiphase reactions: state of the art,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 6465 – 6485, 2009.
- [2] A. Stankiewicz & T. Van Gerven, “Structure, energy, synergy, time – the fundamentals of process intensification,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 2465 – 2474, 2009.
- [3] P. L. Mills, D. J. Quiram & J. F. Ryley, “Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions – a perspective on recent developments and emerging technologies,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, pp. 6992 – 7010, 2007.
- [4] Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, Germany: 6. Ed. rev. WILEY – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [5] M. H. J. M. De Croon, E. V. Rebrov & J. C. Schouten, “Design of a microstructured reactor with integrated heat – exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction,” *Catal. Today.*, vol. 69, pp. 183-192, 2001.
- [6] J. M. Commenge, L. Falk, J. L. Houzelot, S. Lomel & K. Ramdani, “The microreactor a systematic and efficient tool for the transition from batch to continuous process?,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, pp. 363 – 369, 2006.
- [7] M. A. Dubé, M. Kates, D. D. McLean & S. Zheng, “Acid – catalyzed production of biodiesel from waste frying oil,” *Biomass Bioenergy*, vol. 30, pp. 267 – 272, 2006.
- [8] L. Ji, J. Ju, J. Sun, N. Xu & L. Zhang, “Synthesis of biodiesel in capillary microreactors,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 1398 – 1403, 2008.

- [9] J. Sun, P. Sun, N. Xu, J. Yao & L. Zhang, "Continuous production of biodiesel from high acid value oils in microstructured reactor by acid – catalyzed reactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, pp. 364 – 370, 2010.
- [10] S. R. Buddoo, N. Siyakatshana & B. Pongoma, "Microreactors - a marvel of modern manufacturing technology: biodiesel case study," in *Science real and relevant: 2nd CSIR Biennial Conference*, CSIR International Convention Centre Pretoria, 2008.
- [11] R. B. Bird, W. E. Stewart & E. N. Lightfoot, *Fénomenos de transporte 2 ed.*, México D. F.: Editorial Limusa, S. A. de C. V., 2006.
- [12] Z. Wen, X. Yu, S. Tu, J. Yan & E. Dahlquist, "Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 3054-3060, 2009.
- [13] P. Sun, B. Wang, J. Yao, L. Zhang and N. Xu, "Fast synthesis of biodiesel at high throughput in microstructured reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 1259-1264, 2010.
- [14] R. Arora, S. Fitzgerald, D. Kuhlmann, J. McDaniel, A. Rogers, A. Tonkovich and T. Yuschak, "Microchannel technology scale-up to commercial capacity," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, pp. 634-639, 2005.
- [15] E. V. Rebrov, "Use of microtechnologies for intensifying industrial processes," *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 44, pp. 791-799, 2010.