

CARACTERIZACIÓN DE REACTOR ENZIMÁTICO DE LECHO EMPACADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETIL OLEATO

Oscar Ramírez-Neri, Leonardo Marín-Ramírez, Georgina Sandoval*

Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C.

(CIATEJ), Av. Normalistas 800. Guadalajara, Jal, 44270

Fecha de recepción: 6 de noviembre de 2020 - Fecha de aceptación: 10 de marzo de 2021

Resumen

Se evaluó el desempeño de un reactor enzimático de lecho empacado (PBR) para la producción de etil oleato midiendo la estabilidad en la conversión molar, la hidrodinámica del fluido inyectando un marcador por pulso, calculando la función de distribución de tiempos de residencia (DTR) y desarrollando modelos numéricos de los campos de coeficiente de transferencia de masa y de presión con distintas configuraciones de partículas de catalizador en el lecho resolviendo la ecuación de Navier-Stokes con el método de elementos finitos (MEF). El coeficiente de transferencia de masa fue estimado con una correlación usando datos particulares del modelo experimental aplicado. Los experimentos fueron realizados por duplicado con sustrato conformado por ácido oleico y etanol catalizado por una lipasa comercial, se operó a 20 min de tiempo de residencia nominal y a 50°C. La conversión molar promedio alcanzada fue del 80%. El tiempo de residencia promedio experimental fue de 29 ± 1 min. Los resultados en la función DTR normalizada muestran la presencia de dispersión en el lecho, esto podría deberse a la existencia de volúmenes muertos en los que el marcador oleoso se queda estancado. Las soluciones numéricas sugieren la existencia de dependencia entre la configuración de las partículas de catalizador y la caída de presión. Este estudio permitió caracterizar un reactor PBR empacado de lipasa inmovilizada para la producción de etil oleato y un mejor entendimiento sobre el efecto de la distribución de las partículas de catalizador en el lecho con la transferencia de masa y caída de presión con el fin de establecer las bases para su implementación en el escalamiento del proceso.

Palabras clave: reactor de lecho empacado, distribución de tiempos de residencia, lipasa inmovilizada, esterificación, transferencia de masa.

CHARACTERIZATION OF AN ENZYMATIC PACKED BED REACTOR FOR THE PRODUCTION OF ETHYL OLEATE

Abstract

The performance of an enzymatic packed bed reactor (PBR) for the production of ethyl oleate was evaluated by measuring the stability in the molar conversion, the hydrodynamics of the fluid by the pulse input experiment, calculating the residence time distribution function (RTD) and numerical models of the mass transfer coefficient and the pressure fields were developed with different configurations of catalyst particles in the bed solving the Navier-Stokes equation with the finite element method (FEM). The mass transfer coefficient was estimated using a

*gsandoval@ciatej.mx

correlation with particular data of the applied experimental model. The experiments were carried out in duplicate with a substrate of oleic acid and ethanol catalyzed by a commercial lipase, it was operated at 20 min of nominal residence time and at 50 ° C. The average molar conversion achieved was 80%. The experimental mean residence time was 29 ± 1 min. The results in the normalized RTD function show the presence of dispersion in the bed, this could be due to the existence of dead zones in which the oily marker remains stagnant. The numerical solutions suggest the existence of dependence between the configuration of the catalyst particles and the pressure drop. This study allowed the characterization of an immobilized lipase PBR reactor for the production of ethyl oleate and a better understanding of the effect of the distribution of catalyst particles in the bed on mass transfer and pressure drop in order to establish the bases for its implementation in the scale up process.

Keywords: packed-bed reactor, residence time distribution, lipase immobilized, esterification, mass transfer.

1. Introducción

La producción de etil oleato por esterificación enzimática heterogénea es atractiva debido a que las enzimas lipasas tienen la capacidad de operar con sustratos ricos en ácidos grasos sin realizar reacciones de saponificación (Ma y Hanna 1999; Fukuda et al. 2001; Vargas et al. 2018). Los reactores *PBR* son especialmente aptos para este proceso debido a que imponen relativamente bajos esfuerzos cortantes a las partículas de catalizador, operan de manera continua, son fáciles de construir y de escalar, entre otras cosas, sin embargo, pueden ser limitados por grandes caídas de presión (Xu et al. 2012), canalización y volúmenes muertos de catalizador (Fogler 2010).

La DTR es una técnica ampliamente utilizada para evaluar el mezclado que ocurre dentro de reactores, permite caracterizar los patrones del fluido en el recipiente para describir el régimen en el que el reactor opera, incluso diagnosticar canalización y volúmenes muertos (Fogler 2010; Simões et al. 2015), así mismo permite obtener un valor promedio estimado del tiempo que las partículas pasan en el interior del reactor, el uso de este tipo de técnicas, además de simulaciones numéricas para el estudio de fenómenos de transporte en reactores haciendo uso de la dinámica computacional de fluidos (CFD) ha permitido obtener predicciones cuantitativas con un amplio rango de aplicaciones y los reactores tubulares no son la excepción (Undu 2012).

Santana et al. (Santana et al. 2018) ha reportado el estudio de DTR y del coeficiente global de transferencia de masa en reactores enzimáticos de lechos empacados evaluando el efecto de la temperatura, flujo y técnica de inmovilización, sin embargo, no considera la distribución de las partículas de catalizador.

El objetivo del presente estudio es evaluar el desempeño de reactores *PBR* empacados de lipasa inmovilizada para la producción de etil oleato por esterificación, utilizando como sustrato modelo ácido oleico y etanol, así mismo obtener información sobre el comportamiento de las partículas de catalizador caracterizando la hidrodinámica mediante la DTR y desarrollando modelos numéricos CFD de los campos de coeficiente de transferencia de masa y de presión. Estas técnicas permiten monitorear el funcionamiento del reactor e identificar fenómenos no deseados, así como optimizar las condiciones de operación del mismo (Georget et al. 2013). La caracterización de la hidrodinámica de los reactores continuos no se limita a columnas a nivel laboratorio, (Bai et al. 2008) ha reportado la implementación de CFD y DTR para describir reactores a nivel industrial.

2. Metodología

Materiales

Como catalizador se utilizó una lipasa comercial. Ácido oleico 90%, estándares para

HPLC de ácido oleico y etil oleato al igual que Oil red O fueron comprados en Sigma Aldrich. Etanol absoluto (99.9%) y metanol HPLC fueron adquiridos en Fermont. Hidróxido de potasio 1 N obtenido de Golden Bell y ácido acético glacial de Jalmek.

Configuración del reactor

Fig. 1(a) presenta un modelo CAD renderizado de la columna de borosilicato del reactor con un diámetro interno de 1.08 cm y una longitud de 9 cm. Esta columna fue empacada con una lipasa comercial inmovilizada con un factor de vacío aparente del 3% y alimentada con un sustrato conformado por ácido oleico y etanol. La

temperatura de operación fue 50 °C mantenida por recirculación de agua suministrada por refrigerador Polyscience, el flujo del sustrato suministrado con una bomba peristáltica MasterFlex L/S fue de 0.42 mL min⁻¹ operando a un tiempo medio de residencia teórico de 20 min.

Fig. 1(b) muestra una fotografía del lecho empacado con lipasa comercial. Como parte de este estudio se analizó la estabilidad en la conversión molar de la reacción y se caracterizó la hidrodinámica en el lecho a través de la técnica de distribución de tiempos de residencia. El sistema experimental utilizado en ambos experimentos se muestra en la Fig. 4(a).

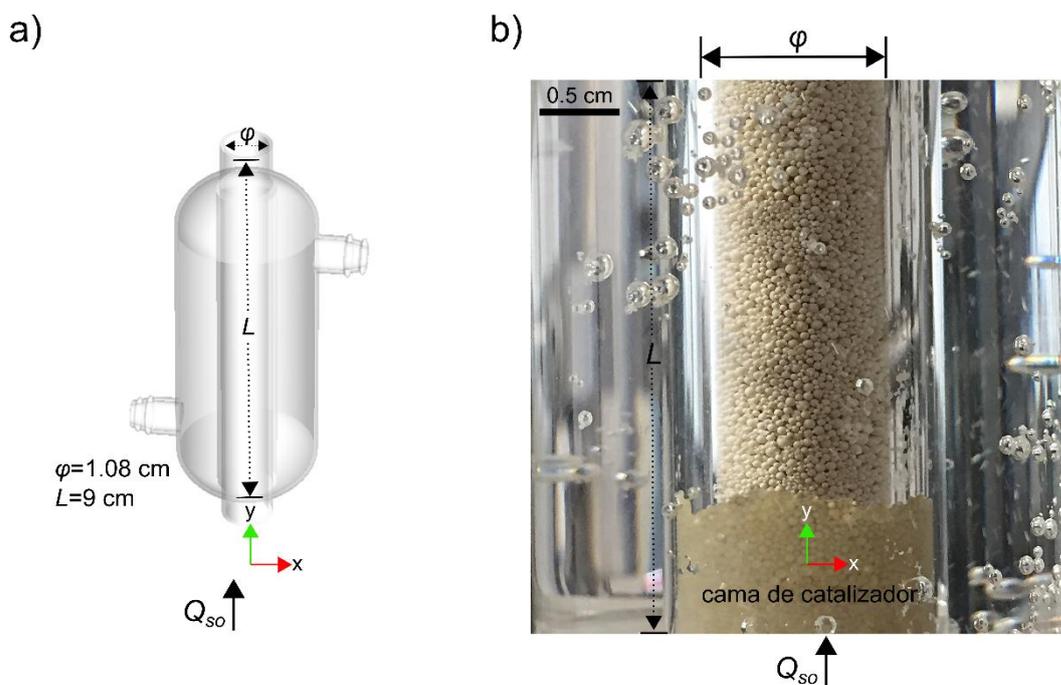


Fig. 1. Columnas del reactor enzimático empacado. (a) Modelo CAD renderizado de la columna de borosilicato del reactor enzimático de lecho empacado y sus dimensiones. (b) Fotografía de catalizador comercial dentro de la columna.

Métodos analíticos

La conversión molar del producto fue cuantificada con la Ec. (1) mediante el índice de acidez del sustrato y del producto posteriormente corroborada por HPLC. El índice de acidez fue determinado conforme a la norma ASTM D664 mediante titulación

básica en titulador 916 Ti-Touch Metrohm, electrodo Solvotrode EasyClean y la solución titulante utilizada fue KOH 0.1N.

$$X = 1 - \frac{i. a_m}{i. a_s} = 1 - \frac{N_{a.o,m}}{N_{a.o,s}} \quad (1)$$

Donde X es la conversión molar, $i.a_m$ es el índice de acidez de las muestras a la salida del reactor, $i.a_s$ es el índice de acidez del sustrato, $N_{a.o,m}$ y $N_{a.o,s}$ son los moles de ácido oleico por masa de muestra del producto y del sustrato respectivamente, cuantificados en HPLC (Waters, Acquity Arc) equipado con una columna Develosil 5 μm C30-UG 140 \AA , como fase móvil se utilizó una solución de ácido acético glacial al 99.9% y metanol al 0.1%.

Distribución de tiempos de residencia

Una tinta liposoluble (Oil red O Sigma Aldrich) fue solubilizada en el sustrato y utilizada como trazador. Se inyectó a la entrada de la columna un pulso y se tomó muestras a la salida del reactor cada 3 minutos para determinar la DTR midiendo la concentración del trazador $C(t)$ a cada tiempo t en espectrofotómetro de microplacas Epoch 2 a 525 nm.

Se calculó la función DTR $E(t)$, el tiempo de residencia promedio t_m , la DTR normalizada $E(\theta)$, varianza, la DTR acumulativa $F(t)$ y el coeficiente de dispersión D_a conforme a Levenspiel y Fogler.

La función DTR fue obtenida con la Ec. (2).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (2)$$

El tiempo de residencia promedio para flujo del sustrato constante fue calculado con la Ec. (3).

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3)$$

La DTR normalizada fue calculada con la siguiente Ec. (4).

$$E(\theta) = t_m E(t) \quad (4)$$

Donde el parámetro θ es definido con la Ec. (5).

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (5)$$

El segundo momento o varianza fue calculado con la Ec. (6).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t)dt \quad (6)$$

La función DTR acumulativa $F(t)$ se calculó con la Ec. (7).

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (7)$$

La integración de la Ec. (2), Ec. (3), Ec. (6) y Ec. (7) se calculó numéricamente con el método de trapecios.

El modelo de tanques en serie corresponde a Ec. (8) (Stokes y Nauman 1970; Levenspiel 1999; Fogler 2010)

$$E(\theta) = \frac{n(n\theta)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-n\theta} \quad (8)$$

Donde n representa el número de tanques en serie. El coeficiente de dispersión D_a es calculado con la Ec. (9) (Ellenberger y Krishna 1999; Levenspiel 1999; Fogler 2010; Santana et al. 2018)

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe_r} - \frac{2}{Pe_r^2} (1 - e^{-Pe_r}) \quad (9)$$

Donde el número de Peclet Pe_r del reactor se calcula con la Ec. (10).

$$Pe_r = \frac{uL}{D_a} \quad (10)$$

u es la velocidad promedio del fluido en el lecho empacado, L es la longitud característica del reactor, que para reactores *PBR* es la longitud del lecho (Fogler 2010) y D_a es el coeficiente de dispersión.

Coefficiente de transferencia de masa

El coeficiente de transferencia de masa K_c fue calculado con la Ec. (11).

$$K_c = \frac{ShD_{AB}}{D_p} \quad (11)$$

Donde Sh es el número de Sherwood y D_{AB} es el coeficiente de difusión del sustrato.

El número de Sherwood definido para partículas esféricas (Seguin et al. 1996) fue calculado con la Ec. (12).

$$Sh = 0.7Re_p^{0.39}Sc^{0.5} \quad (12)$$

Donde Re_p es el número de Reynolds de partícula y fue calculado con la Ec. (13).

$$Re_p = \frac{D_p u \rho}{\mu} \quad (13)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (14)$$

ρ y μ son la densidad y viscosidad dinámica del sustrato respectivamente y Sc es el número de Schmidt calculado con la Ec.(14). El coeficiente de difusión del sustrato D_{AB} se calculó con la relación de Wilke-Chang (Reid 1987), Ec. (15).

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-12} (\alpha M_B)^{0.5} T}{\mu_B v_A^{0.6}} \quad (15)$$

Donde α es un factor asociado e igual a 1.5 para el etanol (Treybal 1980), M_B es la masa molar de ácido oleico en $g \text{ mol}^{-1}$, T es la temperatura en K , μ_B es la viscosidad dinámica de ácido oleico en cP , v_A es el volumen molar del etanol en $cm^3 \text{ mol}^{-1}$.

Simulación numérica

El flujo dentro del lecho empacado, el campo de coeficiente de transferencia de masa y el campo de presión fueron simulados utilizando soluciones numéricas del flujo estacionario e incompresible de la ecuación de Navier-Stokes y la Ec. (11) obtenidas con el software comercial de CFD (COMSOL *multiphysics* 5.4). El modelo 3D se simplificó simulando una sección transversal con geometría 2D donde y es la longitud del lecho en el reactor y x es el eje que corresponde al radio del reactor. La sección transversal simulada fue en $z = 0$, como se muestra en la Fig. 2(a) de tal manera que la solución obtenida representa una rebanada del reactor.

Las ecuaciones que se resolvieron para obtener el campo de velocidad son:

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0 \quad (16)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} + \nabla P - \mu \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (17)$$

Donde \mathbf{u} es el vector velocidad con componentes en u_r y u_y , ρ es la densidad, P es la presión y μ es la viscosidad dinámica. Fig. 2(b) muestra las condiciones de frontera. Se estableció flujo laminar completamente desarrollado a la entrada de la columna (color rojo). La condición de frontera a la salida de la columna fue presión manométrica constante igual a cero (color azul). Para reducir el tiempo computacional en las simulaciones se consideró simetría en $x = 0$ (color verde), de esta manera sólo se solucionó la mitad de la sección transversal. Fue establecida la condición de no deslizamiento ni penetración en la pared del recipiente.

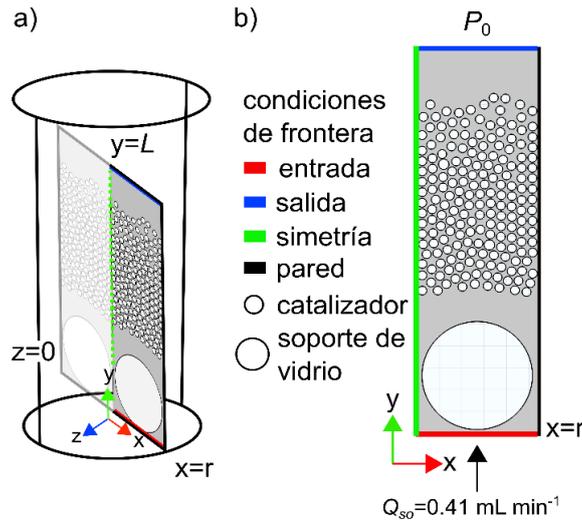


Fig. 2. Geometría y condiciones de frontera del modelo numérico en COMSOL. (a) Sección transversal con geometría 2D. (b) Condiciones de frontera establecidas en el modelo.

3. Resultados y discusión

La Fig. 3(a) presenta un ejemplo de cromatograma obtenido a partir del análisis por HPLC de una muestra a la salida del reactor. Se aprecia la señal de ácido oleico

(reactivo) y el etil oleato (producto). Los moles de ácido oleico y etil oleato pueden ser descritos como una función lineal del área de los picos con un coeficiente de correlación de 0.994 para ambos componentes.

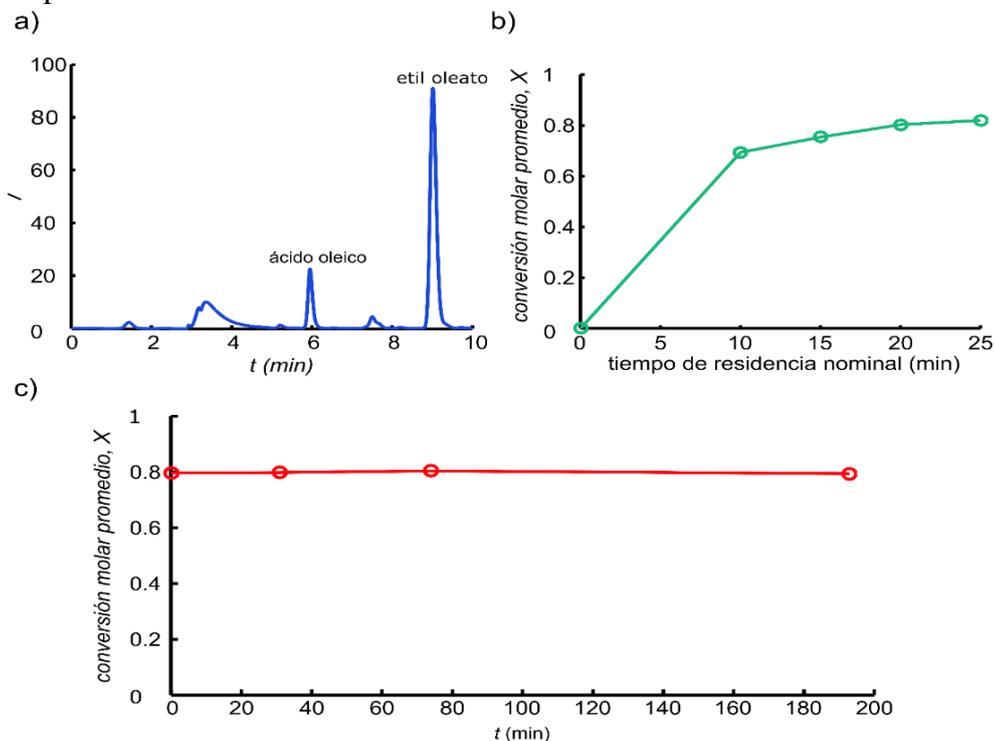


Fig. 3. Resultados seleccionados de (a) cromatograma de pico de ácido oleico y etil oleato, (b) resultados experimentales promedio de la conversión molar operando a 10, 15, 20 y 25 minutos de tiempo de residencia nominal (c) resultados experimentales de estabilidad en la conversión molar promedio operando a 20 minutos de tiempo de residencia nominal.

En el cromatograma se puede observar que el área de la señal de ácido oleico es menor a la del etil oleato debido a su consumo para la producción de este producto.

Fig. 3(b) muestra los resultados de conversión molar promedio obtenidos operando a 0.83, 0.56, 0.42 y 0.33 mL min⁻¹ de sustrato que corresponde a 10, 15, 20 y 25 min de tiempo de residencia nominal respectivamente. Dicho experimento fue llevado a cabo como criterio para la selección del flujo de operación en los experimentos de DTR y en las simulaciones numéricas. Debido a que las conversiones obtenidas entre 20 y 25 min de tiempo de residencia nominal resultaron similares, se seleccionó 0.42 mL min⁻¹ (20 min de tiempo de residencia nominal) como flujo de operación. A este flujo se alcanzó el 92% de la conversión molar de equilibrio termodinámico a estas condiciones (columna, sustrato y catalizador). La selección de este parámetro es crucial, (Mándity et al. 2015) reportó un experimento similar con la finalidad de optimizar un proceso continuo.

Fig. 3(c) muestra los resultados experimentales de la estabilidad en la conversión molar, los resultados señalan que alrededor del 80% de sustrato se convirtió en producto operando a 20 minutos de tiempo de residencia nominal con un flujo volumétrico de sustrato constante $Q_{So} = 0.42 \text{ mL min}^{-1}$.

Fig. 4(a) muestra un diagrama esquemático del sistema experimental empleado para realizar los experimentos de estabilidad en la conversión molar de la reacción y la obtención de la DTR.

Fig. 4(b) muestra la función DTR *versus* tiempo. La función DTR se obtuvo con los resultados experimentales por pulso de marcador oleoso realizados por duplicado (reactor 1.1 y 1.2) y aplicando la Ec. (2). El recuadro de Fig. 4(b) se refiere a la distribución de acumulación obtenida con la Ec. (7), la cual expone la fracción de trazador que ha estado en el reactor un tiempo menor a t . Se logra observar que, durante los

primeros 50 min un poco más del 80% del trazador inyectado ha abandonado el reactor, evidenciando que el tiempo de residencia experimental se encuentra dentro de este rango. Sin embargo, se logra observar que, pasados 100 min de operación parte del trazador sigue en el interior del reactor.

Fig. 4(c) muestra la DTR normalizada obtenida con los resultados experimentales y calculada con la Ec. (4). Las funciones etiquetadas como dispersión media y pfr (flujo tapón) fueron obtenidas con el modelo de reactores en serie Ec. (8). Cuando $n \rightarrow \infty$ la $E(\theta)$ corresponde a la de un pulso en un reactor ideal de flujo tapón (pfr) sin dispersión. Las DTRs normalizadas experimentales (reactor 1.1 y 1.2) muestran que el flujo presenta dispersión causando asimetría y una ligera prolongación en la función DTR normalizada en comparación con las simuladas (dispersión media y pfr). El coeficiente de dispersión promedio obtenido es $D_a = (5 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

El tiempo de residencia promedio y la varianza se calcularon con la Ec. (3) y Ec. (6) respectivamente. Los valores promedio obtenidos de los experimentos por duplicado fue $29 \pm 1 \text{ min}$ y $640 \pm 20 \text{ min}^2$ respectivamente. El tiempo de residencia promedio es mayor al tiempo de residencia nominal al que se operó. Méndez et al. (Méndez-Romero et al. 2011) reportó una variación entre el tiempo de residencia nominal y promedio al estudiar la DTR en un reactor empacado, atribuyendo la diferencia a la presencia de corto circuito, esto podría deberse a que existen zonas que ofrecen menor resistencia al paso del fluido, causando así zonas muertas que podrían ser las responsables del estancamiento de parte del trazador en el interior del reactor. Lo cual explicaría el comportamiento de las Fig. 4(b) y Fig. 4(c), de acuerdo a Fogler, la varianza está directamente relacionada a la dispersión, siendo esta última causada por los fenómenos anteriormente mencionados

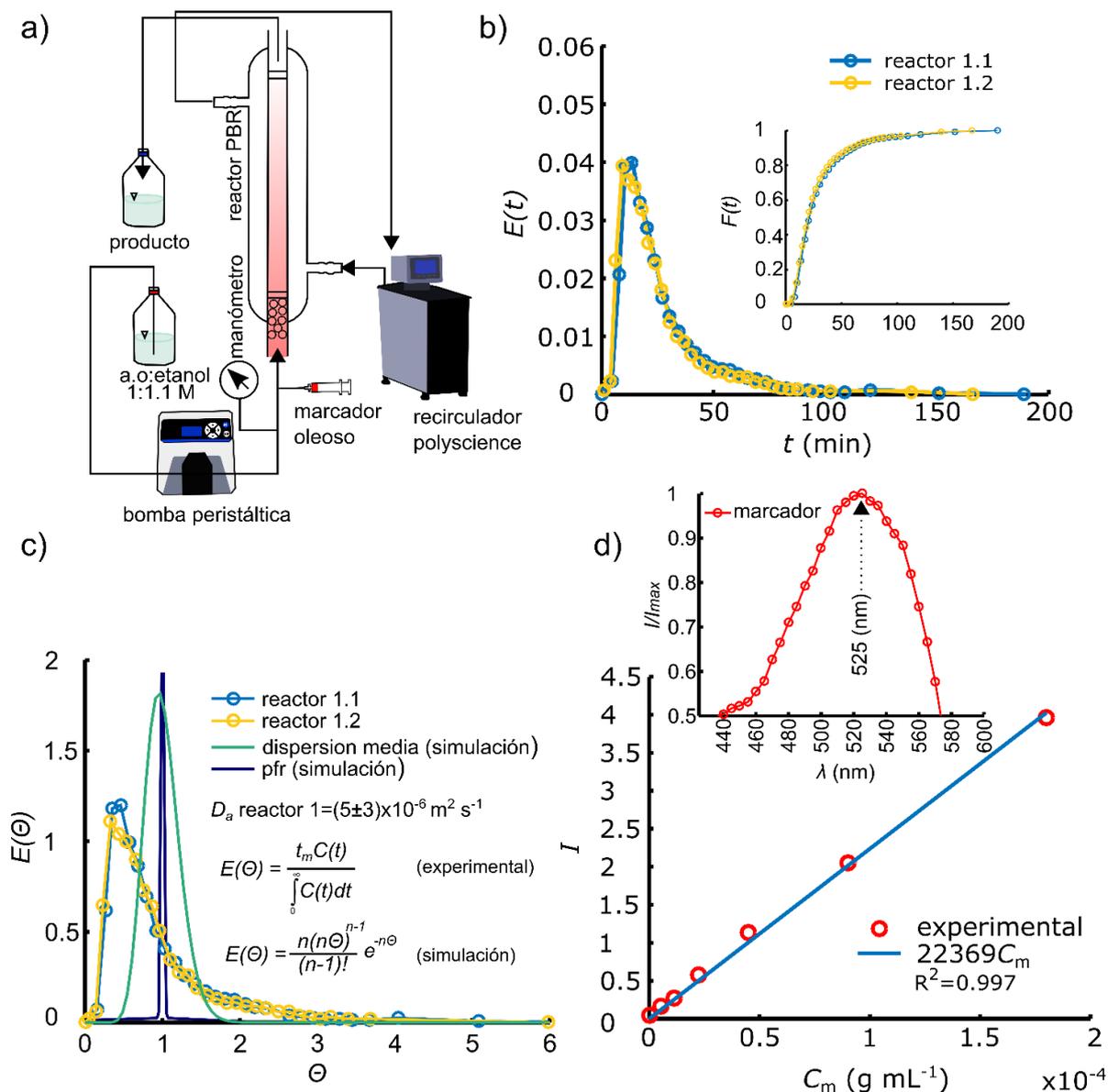


Fig. 4. Sistema experimental y resultados seleccionados de experimentos para la caracterización hidrodinámica mediante la técnica de DTR. (a) Diagrama del sistema experimental. (b) Función DTR, el recuadro de menor tamaño pertenece a la función de acumulación. (c) Función DTR normalizada, (d) correlación de densidad óptica y concentración, el recuadro de menor tamaño corresponde a un barrido realizado a diferentes longitudes de onda.

Fig. 4(d) describe la concentración del marcador oleoso como una función lineal de la densidad óptica con un coeficiente de correlación de 0.997, mientras que el recuadro de la Fig.4(d) muestra los resultados del barrido de la señal normalizada I/I_{max} versus longitud de onda λ para determinar la longitud de onda óptima para el análisis de las muestras de concentración de marcador. La señal I e I_{max} corresponden a la densidad

óptica y densidad óptica máxima de las muestras respectivamente. La densidad óptica máxima obtenida fue a 525 nm.

Se realizó un estudio de independencia de malla a partir de una malla inicial obteniendo un total de 10 mallas con refinamiento adaptativo Fig. 5(a). El refinamiento adaptativo de malla puede ayudar a mitigar el tiempo computacional mientras mantiene

precisión en la solución (Preney et al. 2018). El software calculó la solución en la malla inicial ($n - 1$) y estimó con la norma L2 el error cuadrado. La malla se refinó en las regiones en las que el error fue mayor y posteriormente el modelo se solucionó con la nueva malla (n). En los recuadros se puede distinguir los cambios de refinamiento obtenidos en la malla inicial y la décima malla. Fig. 5(b) muestra los resultados del error obtenido con la norma L2 *versus* número de iteración, cada línea representa una malla. La convergencia de la malla fue cuantificada por el parámetro de convergencia relativa $c(g)$ (Muller et al. 2012; Van Phan et al. 2015):

$$c(g) = \sqrt{\frac{\int (g - g_{ref})^2 dy}{\int (g_{ref})^2 dy}} \quad (18)$$

Donde g es la solución del campo de velocidad, g_{ref} es la solución de referencia, y y es la posición del flujo en el centro del reactor en la que $r = 0$. Aquí el número de elementos que contiene la malla inicial es alrededor de 10^4 , mientras que la malla de referencia 10^6 . Fig. 5(c) muestra los resultados obtenidos del parámetro de convergencia relativa *versus* la malla. Cuanto menor es el parámetro $c(g)$ mayor convergente la malla es.

Fig. 6 muestra los resultados seleccionados de las simulaciones numéricas del campo del coeficiente de transferencia de masa. El mapa de colores representa la escala numérica del coeficiente de transferencia de masa en el interior de la columna del reactor, siendo las zonas más oscuras las que representan un coeficiente mayor en el lecho.

Se evaluaron tres posibles configuraciones de partículas de catalizador en el lecho empacado, las cuales pueden presentarse de forma independiente o existir casos en los que se presente más de una.

Fig. 6(a)-(a') muestra el caso en el que hay espacio suficiente para la expansión del catalizador, en esta distribución de las

partículas el flujo es mayormente homogéneo y la caída de presión es relativamente baja Fig. 6(a'), favoreciendo al transporte de masa dentro del lecho empacado. Fig. 6(b) y Fig. 6(b') presentan un caso intermedio en el que el espacio para la expansión es limitado, en esta configuración se puede observar zonas en las que el lecho ofrece menor resistencia al flujo que en otras, formándose canales. Fig. 6(c) y Fig. 6(c') muestran el caso límite en el que no hay espacio suficiente para la expansión de las partículas, formándose tapones en el lecho que impiden el flujo por ciertas zonas. En este caso se aprecia la formación de canales y volúmenes muertos de catalizador, presentándose caídas de presión relativamente altas en la columna del reactor.

Fig. 7 muestra los resultados obtenidos del campo de velocidad y líneas de corriente en las distintas configuraciones del lecho empacado. Fig. 7(a) presenta un campo de velocidad relativamente homogéneo comparado con Fig. 7(c) en el que debido al tapón existen zonas en las que la velocidad del fluido tiende a cero.

(Nijemeisland 2003) realizó simulaciones CFD con la finalidad de conocer la hidrodinámica de un reactor empacado con diferentes geometrías de catalizador, entre ellas esferas. Reporta curvas de nivel correspondientes al perfil de velocidad en la periferia del catalizador, coincide en que la distribución de las velocidades dependerá del factor de vacío aparente o de empaquetamiento en el reactor, siendo las zonas más próximas a las paredes las que presentan un perfil de velocidad más bajo. Así mismo (Yang et al. 2016) estudió lechos con distintos diámetros de las partículas de catalizador y atribuye que la presencia de partículas pequeñas podrían ser responsable de aumento de la caída de presión en el reactor, lo que puede observarse en la Fig.6(a')-(c') en el que la caída de presión depende del factor de empaquetamiento del lecho.

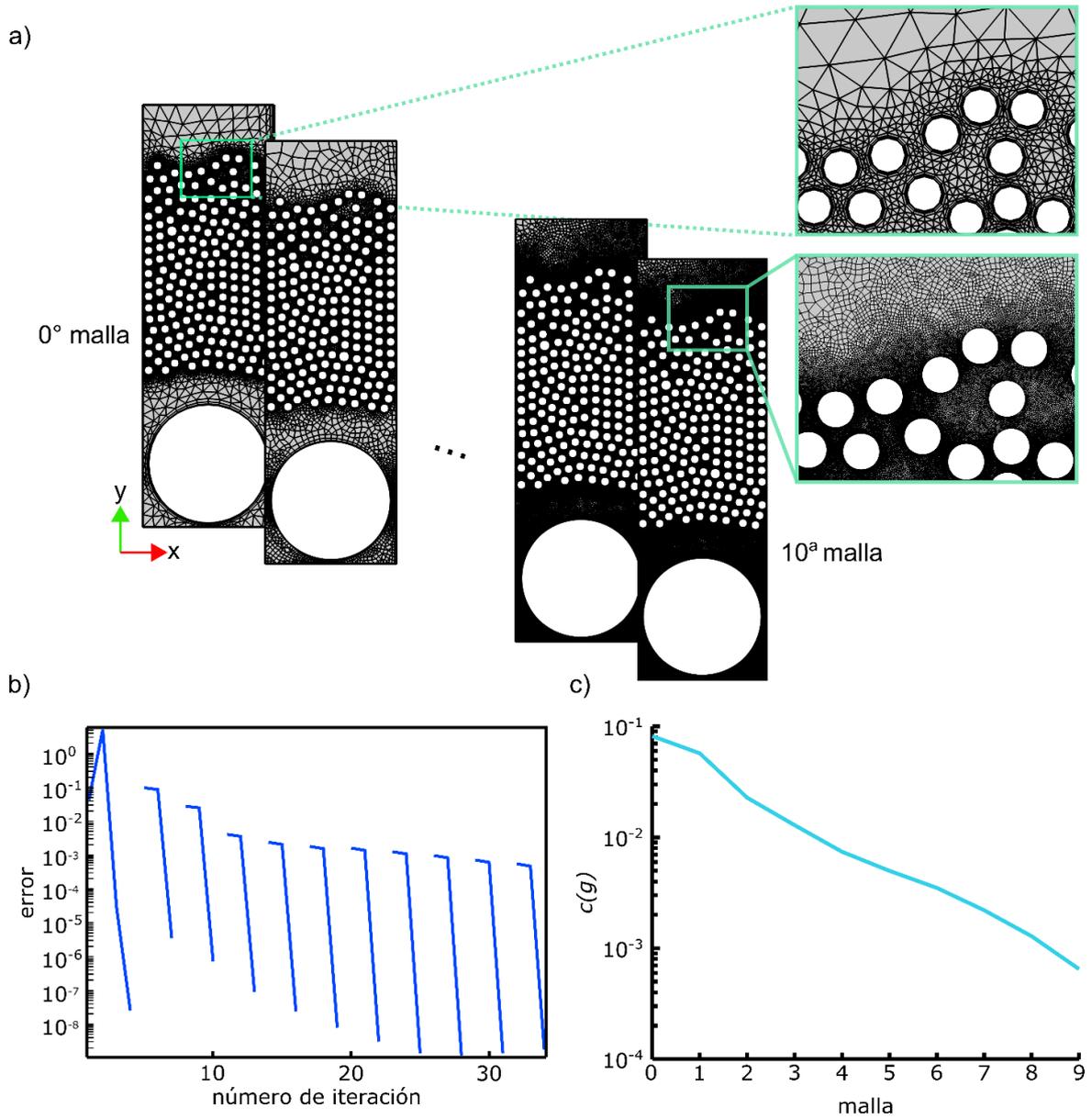


Fig. 5. Refinamiento y estudio de independencia de malla. (a) Estudio adaptivo de malla. (b) Error calculado con la norma L2 para cada malla. (c) Parámetro de convergencia relativa de malla.

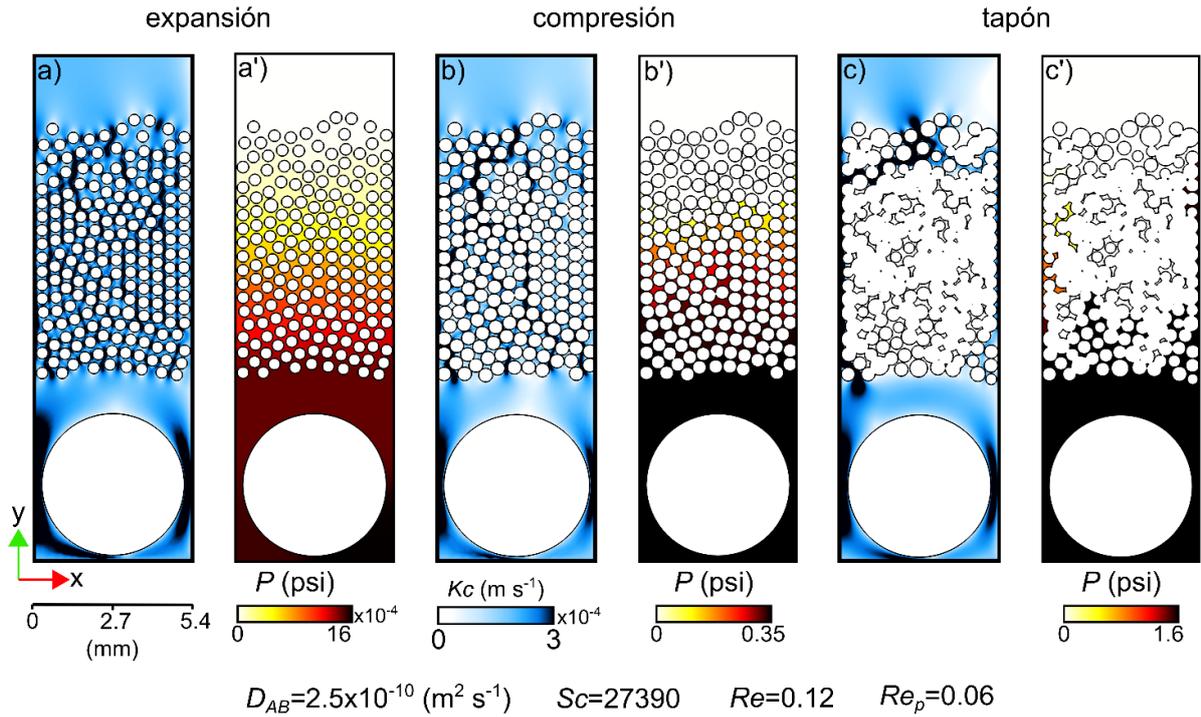


Fig. 6. Resultados seleccionados de simulación numérica del campo de coeficiente de transferencia de masa y el campo de presión con distintas configuraciones de catalizador. (a)-(a') Expansión. (b)-(b') Compresión. (c)-(c') Tapón.

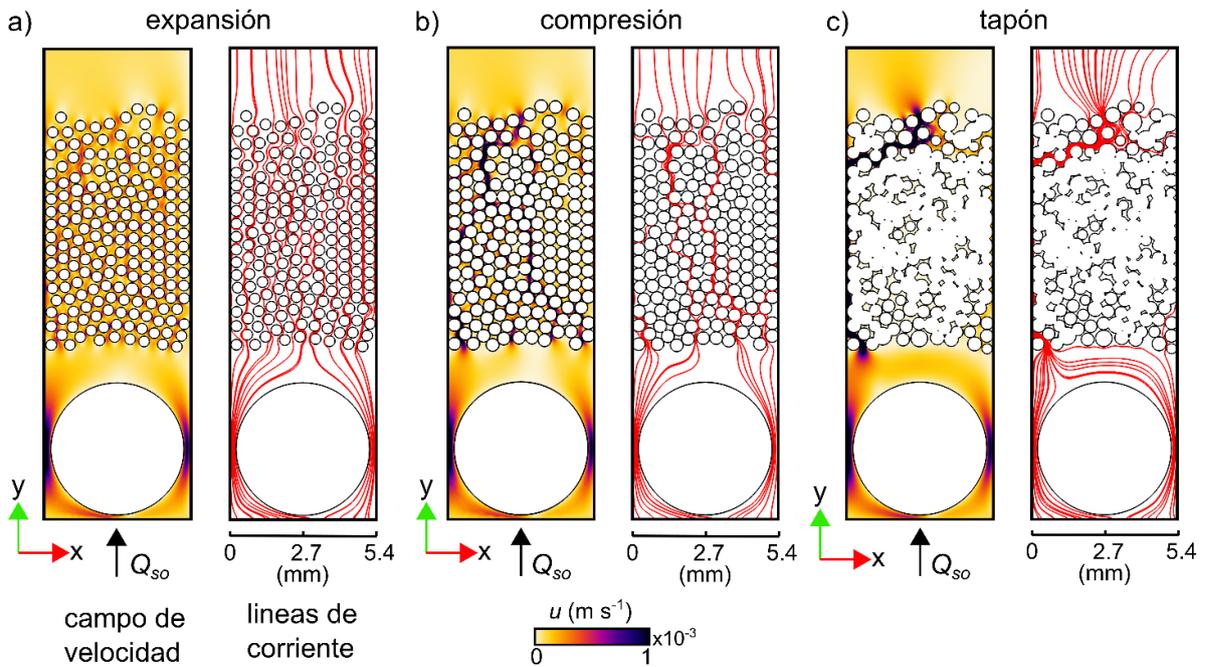


Fig. 7. Resultados numéricos del campo de velocidad y líneas de corriente en configuraciones de partículas de catalizador con (a) expansión, (b) compresión y (c) tapón.

4. Conclusiones

Se estudió la estabilidad en la conversión molar de la reacción y se caracterizó la hidrodinámica del fluido. Se desarrollaron modelos numéricos para evaluar el efecto de la configuración de las partículas de catalizador en el lecho y los campos de coeficiente de transferencia de masa y de presión. La conversión obtenida señala que en las condiciones de operación el catalizador logra convertir el 80% del sustrato en producto.

El tiempo de residencia promedio obtenido en los experimentos por duplicado es $t_m = 29 \pm 1$ min es mayor al establecido nominalmente, lo que sugiere que el reactor puede estar presentando uno o más casos de los mencionados en la Fig. 6(a)-Fig. 6(c). La varianza o segundo momento obtenido es $\sigma^2 = 640 \pm 20$ min². El coeficiente de dispersión obtenido es $D_a = (5 \pm 3) \times 10^{-6}$ m² s⁻¹. Los resultados en la DTR normalizada muestran la presencia de dispersión en el lecho, esto podría deberse a la existencia de volúmenes muertos en los que el marcador oleoso se queda estancado.

Referencias

- Bai, H., A. Stephenson, J. Jimenez, D. Jewell and P. Gillis (2008). "Modeling flow and residence time distribution in an industrial-scale reactor with a plunging jet inlet and optional agitation." Chemical Engineering Research and Design **86**(12): 1462-1476.
- Ellenberger, J. and R. Krishna (1999). "Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, holdup and mixing." Chemical Engineering Science **54**(10): 1339-1345.
- Fogler, H. S. (2010). Essentials of Chemical Reaction Engineering: Essenti Chemica Reactio Engi, Pearson Education.
- Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda (2001). "Biodiesel fuel production by transesterification of oils." Journal of bioscience and bioengineering **92**(5): 405-416.
- Georget, E., J. L. Sauvageat, A. Burbidge and A. Mathys (2013). "Residence time distributions in a modular micro reaction system." Journal of Food Engineering **116**(4): 910-919.
- Levenspiel, O. (1999). "Chemical reaction engineering." Industrial & engineering chemistry research **38**(11): 4140-4143.

Los resultados numéricos sugieren la existencia de dependencia entre la configuración de las partículas de catalizador y la caída de presión. Las partículas de lipasa inmovilizada comercial sufren una expansión al entrar en contacto con el sustrato. Cuando no hay espacio vacío suficiente en la columna para la expansión puede dar origen a la formación de tapones en el lecho, esto puede formar zonas de volumen muerto, afectar a la transferencia de masa y afectar a la negativamente al rendimiento en la conversión.

Este estudio permitió caracterizar reactor PBR con lipasa inmovilizada para la producción de etil oleato y un mejor entendimiento sobre el efecto de la distribución de las partículas de catalizador en el lecho con la transferencia de masa y caída de presión con el fin de establecer las bases para su implementación en el escalamiento del proceso.

Agradecimientos

Al proyecto FSE-250014 (Clúster Biodiésel Avanzado) por el apoyo a esta investigación.

Ma, F. and M. A. Hanna (1999). "Biodiesel production: a review." Bioresource technology **70**(1): 1-15.

Mándity, I. M., S. B. Ötvös and F. Fülöp (2015). "Strategic application of residence-time control in continuous-flow reactors." ChemistryOpen **4**(3): 212.

Méndez-Romero, D., A. López-López, R. Vallejo-Rodríguez and E. León-Becerril (2011). "Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **50**(3): 273-280.

Muller, P. B., R. Barnkob, M. J. H. Jensen and H. Bruus (2012). "A numerical study of microparticle acoustophoresis driven by acoustic radiation forces and streaming-induced drag forces." Lab on a Chip **12**(22): 4617-4627.

Nijemeisland, M. (2003). "Influences of catalyst particle geometry on fixed bed reactor near-wall heat transfer using CFD."

Preney, T., P. Namy and J. Wheeler (2018). "Adaptive mesh refinement: Quantitative computation of a rising bubble using COMSOL Multiphysics®."

Reid, R. C. (1987). "J. M. Prausnitz, and BE Poling." The Properties of Gases and Liquids **4**: 450-575.

Santana, J. L., J. M. d. Oliveira, N. B. Carvalho, N. M. F. d. M. Osório, S. Mattedi, L. d. S. Freitas, E. B. Cavalcanti, Á. S. Lima and C. M. F. Soares (2018). "Analysis of the performance of a packed bed reactor to production ethyl esters from crude vegetable oil using lipase immobilized in silica modified with protic ionic liquid." Química Nova **41**(8): 891-898.

Seguin, D., A. Montillet, D. Brunjail and J. Comiti (1996). "Liquid—solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: experiments and model." The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal **63**(1): 1-9.

Simões, A., L. Ramos, L. Freitas, J. C. Santos, G. M. Zanin and H. F. De Castro (2015). "Performance of an enzymatic packed bed reactor running on babassu oil to yield fatty ethyl esters (FAEE) in a solvent-free system." Biofuel Research Journal **2**(2): 242-247.

Stokes, R. and E. Nauman (1970). "Residence time distribution functions for stirred tanks in series." The Canadian Journal of Chemical Engineering **48**(6): 723-725.

Treybal, R. E. (1980). "Mass transfer operations." New York **466**.

Undu, K. (2012). Fluid mechanics, Elsevier.

Van Phan, H., M. B. Coşkun, M. Şeşen, G. Pandraud, A. Neild and T. Alan (2015). "Vibrating membrane with discontinuities for rapid and efficient microfluidic mixing." Lab on a Chip **15**(21): 4206-4216.

Vargas, M., X. Niehus, L. Casas-Godoy and G. Sandoval (2018). Lipases as biocatalyst for biodiesel production. Lipases and Phospholipases, Springer: 377-390.

Xu, Y., M. Nordblad and J. M. Woodley (2012). "A two-stage enzymatic ethanol-based biodiesel production in a packed bed reactor." Journal of biotechnology **162**(4): 407-414.

Yang, J., J. Wu, L. Zhou and Q. Wang (2016). "Computational study of fluid flow and heat transfer in composite packed beds of spheres with low tube to particle diameter ratio." Nuclear Engineering and Design **300**: 85-96.