



Modelación matemática de un reactor de tanque agitado con catalizador disperso para la obtención de metil oleato a partir de trioleína

Pérez Robert, Alondra I.; Martínez, Ignacio Elizalde; Monterrubio Badillo, Ma. del Carmen;
Mederos Nieto, Fabián S.; Vázquez Medina, Rubén

Modelación matemática de un reactor de tanque agitado con catalizador disperso para la obtención de metil oleato a partir de trioleína

CIENCIA *ergo-sum*, vol. 27, núm. 2, julio-octubre 2020 | e86

Universidad Autónoma del Estado de México, México

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

Pérez Robert, A. I., Elizalde Martínez, I., Monterrubio Badillo, M. del C., Mederos Nieto, F. S. y Vázquez Medina, R. (2020). Modelación matemática de un reactor de tanque agitado con catalizador disperso para la obtención de metil oleato a partir de trioleína. *CIENCIA ergo-sum*, 27(2). <https://doi.org/10.30878/ces.v27n2a7>



Modelación matemática de un reactor de tanque agitado con catalizador disperso para la obtención de metil oleato a partir de trioleína

Mathematical modeling of a stirred tank reactor with dispersed catalyst to obtain methyl oleate from triolein

Alondra I. Pérez Robert

Instituto Politécnico Nacional, México

alondra_itz@hotmail.com

 <http://orcid.org/0000-0003-3875-8231>


Recepción: 13 de agosto de 2018

Aprobación: 21 de marzo de 2019

Ignacio Elizalde Martínez

Instituto Politécnico Nacional, México


ielizaldem@gmail.com

 <http://orcid.org/0000-0002-8755-5812>

Ma. del Carmen Monterrubio Badillo

Instituto Politécnico Nacional, México

mmonterrubio@ipn.mx

 <http://orcid.org/0000-0002-9221-3067>

Fabián S. Mederos Nieto

Instituto Politécnico Nacional, México

fmederosn@ipn.mx

 <http://orcid.org/0000-0002-4373-1570>

Rubén Vázquez Medina

Instituto Politécnico Nacional México, México

ruvazquez@ipn.mx

 <http://orcid.org/0000-0002-6210-4097>

RESUMEN

Se realizó la modelación matemática de un reactor trifásico con catalizador en fase dispersa para la producción de metil oleato. Se utilizaron balances de materia a nivel reactor, así como entre fase fluida-catalizador para representar la operación del sistema. Se investigó el efecto del tipo, tamaño de partícula y concentración del catalizador, así como espacio-tiempo y arreglo de reactores en serie. Asimismo, se investigó sobre la pureza del triglicérido en la alimentación. Los factores que más afectaron cuantitativamente el desempeño del reactor fueron la concentración del catalizador, su tipo y el arreglo en serie de dos reactores a espacio-tiempo constante.

PALABRAS CLAVE: modelación matemática, sistema trifásico, catalizador fase dispersa, producción de metil oleato, reactores en serie.

ABSTRACT

The mathematical modeling of a three-phase reactor with dispersed phase catalyst for production of methyl oleate was carried out. Mass balances were used at the reactor level as well as the fluid-catalyst interphase to represent the operation system. The effect of type, particle size and catalyst concentration, as well as space-time and arrangement of reactors in series were examined. The purity of the triglyceride in the feeding was also investigated. The factors that most affected the reactor behavior quantitatively were the concentration of the catalyst, and its type, as well as the series arrangement of two reactors at constant space-time.

KEYWORDS: mathematical modeling, three-phase system, disperse phase catalyst, methyl oleate yield, series' reactor.

INTRODUCCIÓN

La principal fuente de energía en el mundo proviene de los combustibles fósiles (aproximadamente 80%). El petróleo, en su caso contribuyó en el 2000 con cerca de 36.5% y en 2016 casi con 31.9% del total mundial de la energía producida (International Energy Agency, 2018). En nuestro país el petróleo contribuyó con 62.6% en 2016 del total de energía primaria producida; el rubro de transporte demandó 45.4% del total consumido (Secretaría de Energía, 2017a). En el sector transporte el consumo de diésel en México es el segundo mayor, sólo después de la gasolina (Secretaría de Energía, 2017a).

Debido a la demanda excesiva de combustibles de petróleo y a la baja inversión en exploración en México, entre otras dificultades para obtener hidrocarburos fósiles y refinarlos, la cantidad de diésel producido en nuestro país es cada vez menor respecto a su demanda. De los cerca de 300 000 barriles diarios de diésel utilizados en promedio en nuestro país en la última década, cada vez crece más el porcentaje de importación necesario; de hecho, en 2016 alcanzó 53.7% del consumo total (Secretaría de Energía, 2017b). Un problema adicional que resulta de la quema de este combustible es la contaminación, principalmente atmosférica en el corto plazo en las grandes urbes, como en la Ciudad de México, aunque hay otros problemas asociados a la obtención del combustible y su efecto en el mediano plazo.

En nuestro país, con la finalidad de reducir la dependencia de los hidrocarburos de petróleo, y lograr la diversificación de las fuentes de combustibles, se ha dado un impulso al desarrollo de alternativas para suplir de manera parcial las demandas de combustibles líquidos, que sean viables en el mediano plazo y que además potencien el desarrollo de sectores tradicionalmente poco favorecidos (Gobierno de la República, 2018).

Dentro de las alternativas para complementar la demanda de diésel fósil, el biodiésel es uno de los más prometedores. La cadena de producción de biodiésel puede incluir al campo mexicano, así como a sectores científicos y tecnológicos que impulsarían el desarrollo de la industria nacional (Martínez, 2018).

Las tecnologías de producción de biodiésel a partir de diferentes generaciones de cultivos oleaginosos utilizados como materia prima han evolucionado desde hace varios años, pues han pasado por la utilización de sistemas catalíticos homogéneos hasta heterogéneos y enzimáticos, entre otros (Leung *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2011).

Los sistemas catalíticos heterogéneos tienen algunas ventajas sobre los considerados homogéneos debido a que el catalizador puede recuperarse con facilidad mediante un proceso físico como la filtración, y que además puede reutilizarse dos o más ciclos con tratamientos sencillos para evitar pérdida en su actividad (Leung *et al.*, 2010).

Debido a la relativamente fácil separación del catalizador de productos y subproductos y a las condiciones de reacción similares a los sistemas homogéneos y la estabilidad del sistema de reacción, la utilización de procesos heterogéneos para la producción de biodiésel es alentadora.

Diversos estudios se han enfocado en la síntesis de biodiésel con distintas materias primas, en especial aceites vegetales, usando catalizadores heterogéneos de diferente composición, así como con propiedades fisicoquímicas variadas (Avhad y Marchetti, 2016). Un aspecto que no se ha estudiado con suficiente detalle es la modelación matemática de los sistemas de reacción heterogéneos para producir biodiésel.

Uno de los principales problemas en la síntesis de biodiésel por la vía heterogénea está relacionada con las resistencias a la transferencia de masa, lo cual a nivel interfase fluido-partícula pueden reducirse utilizando un sistema continuamente agitado. Por otro lado, reduciendo el tamaño de partícula, es factible aprovechar mejor las partículas catalíticas sólidas puesto que se incrementa el área superficial externa por unidad de volumen de catalizador para una concentración catalítica especificada, así como un incremento del factor de efectividad (Fogler, 2008).

Otros factores asociados a la obtención de biodiésel o mezclas de metil ésteres son la temperatura, la concentración de catalizador, la relación alcohol-aceite, los tiempos de residencia, así como arreglos de los sistemas de reacción (Pérez, 2018).

Utilizando los balances de materia, las propiedades cinético-químicas, así como propiedades de transporte y termodinámicas, es posible investigar más sobre el comportamiento de reactores químicos para producción de biodiésel a diferentes escalas trabajando con catalizador en fase sólida.

Con estos antecedentes, el objetivo del artículo es realizar la modelación matemática de un sistema de reacción heterogéneo con catalizador en fase dispersa para obtener metil oleato a partir de trioleína, el cual es uno de los principales compuestos de aceites vegetales utilizados comúnmente en la producción de biodiésel, con la finalidad de dilucidar cuantitativamente el efecto de diferentes factores que afectan los rendimientos de las reacciones. Con base en lo investigado y a las dificultades encontradas, se pueden formular recomendaciones para avanzar en una dirección más concreta para poner en marcha sistemas de reacción heterogéneos reduciendo la incertidumbre asociada al escalamiento.

1. DESARROLLO DEL MODELO DEL REACTOR

1. 1. Balances de materia

Se realizaron las siguientes suposiciones:

- a) Reactor en estado estacionario
- b) Agitación perfecta
- c) Suspensión adecuada de las partículas catalíticas
- d) Operación isotérmica
- e) Reacción en fase líquida y nula pérdida de alcohol por evaporación
- f) Sistema trifásico formado por el metanol, aceite y catalizador
- g) Sin desactivación del catalizador
- h) Sin gradientes de concentración intrapartícula debido a los tamaños de gránulo

El balance de materia a nivel reactor para la trioleína, para un sistema continuo de tanque agitado, está dado por:

$$F_{T0} - F_T = (-r_T)V \quad (1)$$

Donde:

F_{T0} = es el flujo molar de trioleína a la entrada del reactor

F_T = flujo molar de trioleína a la salida del reactor

$-r_T$ = rapidez de desaparición de la trioleína por reacción química y que depende de las concentraciones de trioleína (C_T), dioleína (C_D), monooleína (C_{Mo}), glicerol (C_G), metanol (C_{MeOH}) y metil oleato (C_{MO})

V = volumen de la mezcla de reacción

Reemplazando el flujo molar por el producto de la concentración y flujo volumétrico después de arreglos algebraicos, se obtiene a partir de (1):

$$C_{T0} - C_T = (-r_T) \left(\frac{V}{v_0} \right) \quad (2)$$

Siendo v_0 el flujo volumétrico, de la mezcla de reacción a la entrada del reactor.

Introduciendo el concepto de espacio-tiempo, la expresión (2) se cambia a lo siguiente:

$$C_{T0} - C_T = (-r_T)\tau \quad (3)$$

Para la dioleína y monooleína, los balances son respectivamente (4) y (5):

$$C_{D0} - C_D = (-r_D)\tau \quad (4)$$

$$C_{M0} - C_M = -r_M \tau \quad (5)$$

La expresión del balance de materia para la trioleína que reacciona en la superficie del catalizador está dada por:

$$v_0 (C_{T0}^L - C_T^L) = K_{LS}^T a_C (C_T^L - C_T^S) \rho_{cat} \tau \quad (6)$$

El superíndice L se refiere a la fase líquida y S a la superficie de la fase sólida. La utilización de la concentración en la fase sólida es necesaria debido al transporte de componente trioleína desde el seno de la fase fluida hasta la superficie del catalizador, donde reaccionan los triglicéridos.

En el estado estacionario, la cantidad de trioleína que se difunde hacia el interior de la partícula iguala la cantidad que reacciona en la superficie del catalizador, de donde se tiene:

$$K_{LS}^T a_C (C_T^L - C_T^S) \rho_{cat} = r_T m_{load} \quad (7)$$

En donde m_{load} es la cantidad de catalizador en fase dispersa respecto al volumen de la mezcla de reacción. Siguiendo el procedimiento anterior, se tiene para la dioleína

$$v_0 (C_{D0}^L - C_D^L) = K_{LS}^D a_C (C_D^L - C_D^S) \rho_{cat} \tau \quad (8)$$

Donde:

$$K_{LS}^D a_C (C_D^L - C_D^S) \rho_{cat} = r_D m_{load} \quad (9)$$

Y para la monooleína:

$$v_0 (C_{M0}^L - C_{M0}^L) = K_{LS}^M a_C (C_{M0}^L - C_{M0}^S) \rho_{cat} \tau \quad (10)$$

Junto con:

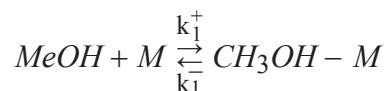
$$K_{LS}^M a_C (C_{M0}^L - C_{M0}^S) \rho_{cat} = r_M m_{load} \quad (11)$$

Para el resto de los componentes, las expresiones son similares.

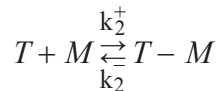
1. 2. Cinética de las reacciones

Diversos estudios se han realizado respecto a la cinética de reacción sobre el catalizador heterogéneo, los cuales han usado desde simples relaciones de ley de potencias, así como el mecanismo de Eley-Rideal y Langmuir-Hinshelwood, entre otros (Dossin *et al.*, 2006; Kapil *et al.*, 2011) para derivar las expresiones de rapidez correspondientes para la obtención del biodiésel. En este trabajo se utilizó el mecanismo descrito a continuación.

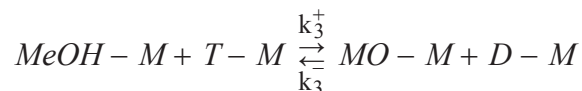
a) Adsorción del metanol en la superficie del catalizador



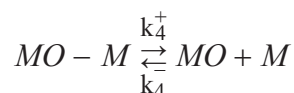
b) Adsorción del triglicérido



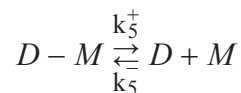
c) Reacción de las especies adsorbidas para formar los productos adsorbidos



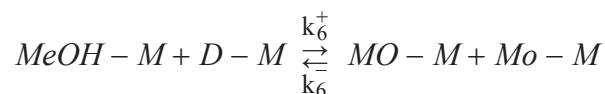
d) Desorción del metil oleato



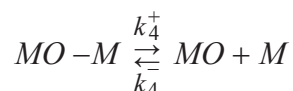
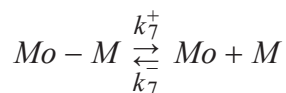
e) Desorción de la dioleína



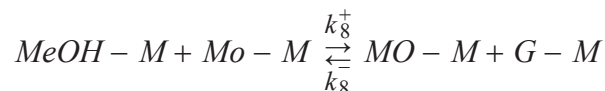
f) Reacción del diglicérido con otra molécula de metanol



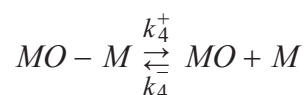
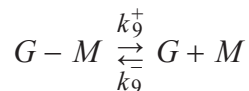
g) Desorción de la monooleína y la molécula de metil oleato



h) Reacción de moléculas de monoglicérido con metanol adsorbido



i) Desorción del glicerol y metil oleato



De donde se obtienen las siguientes expresiones de rapidez:

$$r_1 = k_1^+ [MeOH][M] - k_1^- [MeOH - M] \quad (12)$$

$$r_2 = k_2^+ [T][M] - k_2^- [T - M] \quad (13)$$

$$r_3 = k_3^+ [T - M][MeOH - M] - k_3^- [MO - M][D - M] \quad (14)$$

$$r_4 = k_4^+ [MO - M] - k_4^- [MO][M] \quad (15)$$

$$r_5 = k_5^+ [D - M] - k_5^- [D][M] \quad (16)$$

$$r_6 = k_6^+ [D - M][MeOH - M] - k_6^- [MO - M][Mo - M] \quad (17)$$

$$r_7 = k_7^+ [Mo - M] - k_7^- [Mo][M] \quad (18)$$

$$r_8 = k_8^+ [Mo - M][MeOH - M] - k_8^- [MO - M][G - M] \quad (19)$$

$$r_9 = k_9^+ [G - M] - k_9^- [G][M] \quad (20)$$

Tomando el paso limitante de la adsorción del metanol, se llega a las expresiones globales para los glicéridos:

$$r_T = \frac{k_1^+ [M_T] \left([MeOH] - \frac{[MO][D]}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 [T]} \right)}{1 + K_2 [T] + \frac{[D]}{K_5} + \frac{[Mo]}{K_7} + \frac{[G]}{K_9} + \frac{[MO][D]}{K_2 K_3 K_4 K_5 [T]}} \quad (21)$$

$$r_D = \frac{k_1^+ [M_T] \left([MeOH] - \frac{K_5}{K_1 K_4 K_6 K_7} \frac{[MO][Mo]}{[D]} \right)}{1 + K_2 [T] [M] + \frac{[D]}{K_5} + \frac{[Mo]}{K_7} + \frac{[G]}{K_9} + \frac{K_5}{K_4 K_6 K_7} \frac{[MO][Mo]}{[D]}} \quad (22)$$

$$r_{Mo} = \frac{k_1^+ [M_T] \left([MeOH] - \frac{K_7}{K_1 K_7 K_8 K_9} \frac{[MO][G]}{[Mo]} \right)}{1 + K_2 [T] [M] + \frac{[D]}{K_5} + \frac{[Mo]}{K_7} + \frac{[G]}{K_9} + \frac{K_7}{K_7 K_8 K_9} \frac{[MO][G]}{[Mo]}} \quad (23)$$

Se considera que las constantes de equilibrio de adsorción de las especies son iguales, así como también las constantes de equilibrio de reacción (Dossin, 2006; Kapil *et al.*, 2011):

$$K_1 = K_2 = \frac{1}{K_4} = \frac{1}{K_5} = \frac{1}{K_7} = \frac{1}{K_9}$$

$$K_3 = K_6 = K_8$$

Las constantes de equilibrio de reacción se asumen como la unidad (Kapil *et al.*, 2011). Agrupando $k_f = k_1^+ [M_T]$, se obtienen a partir de las expresiones (21)-(23), las ecuaciones (24)-(26):

$$r_T = \frac{k_f \left([MeOH] - \frac{[MO][D]}{K_3 [T]} \right)}{1 + K_1 [T] + K_1 [D] + K_1 [Mo] + K_1 [G] + \frac{K_1 [MO][D]}{K_3 [T]}} \quad (24)$$

$$r_D = \frac{k_f \left([MeOH] - \frac{1}{K_3} \frac{[MO][Mo]}{[D]} \right)}{1 + K_1 [T] + K_1 [D] + K_1 [Mo] + K_1 [G] + \frac{K_1 [MO][Mo]}{K_3 [D]}} \quad (25)$$

$$r_{Mo} = \frac{k_f \left([MeOH] - \frac{1}{K_3} \frac{[MO][G]}{[Mo]} \right)}{1 + K_1 [T] + K_1 [D] + K_1 [Mo] + K_1 [G] + \frac{K_1 [MO][G]}{K_3 [Mo]}} \quad (26)$$

Las concentraciones de cada especie involucradas en las expresiones (24)-(26) están evaluadas en la superficie del catalizador. Los parámetros cinéticos se toman de Kapil *et al.*, (2011) para los catalizadores Mg_xAl .

Respecto a la rapidez de reacción de los productos finales y metanol, éstos se derivan de las siguientes expresiones:

$$r_{MO} = r_{Mo} + r_D + r_T \quad (27)$$

$$r_G = r_{Mo} \quad (28)$$

$$r_{MeOH} = r_{Mo} + r_D + r_T \quad (29)$$

1. 3. Estimación de propiedades termodinámicas y de transporte

Para estimar el coeficiente de transporte entre el fluido y la superficie de la partícula, se calcula el número de Sherwood mediante la correlación reportada por Armenante y Kirwan (1989). Esta correlación se obtuvo para hallar el coeficiente de transporte de masa en tanques agitados, en partículas suspendidas de entre 6 a 420 μm de diámetro donde se emplearon líquidos como agua y glicerol. La expresión en cuestión es:

$$Sh = 2 + 0.52 Re^{0.52} Sc^{1/3} \quad (30)$$

Donde:

Sh = Número de Sherwood (kd / D)

Re = Número de Reynolds ($d^{4/3} \varepsilon^{1/3} / \sigma$)

Sc = Número de Schmidt (σ / D)

En las expresiones anteriores:

D = coeficiente de difusión

d = diámetro de partícula

k = coeficiente de transferencia de masa

ε = potencia de suministro por unidad de masa del fluido

σ = viscosidad cinemática

El coeficiente de difusión se obtuvo de la siguiente expresión (Poling *et al.*, 2001; Co *et al.*, 2011):

$$\frac{D \mu_{MeOH}}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} \sqrt{\Phi_{MeOH} P_{MeOH}}}{v_{aceite}^{0.6}} \quad (31)$$

En la expresión anterior, las variables son:

D = Coeficiente de difusión

Φ_{MeOH} = El parámetro de asociación para el metanol con un valor de 1.9

μ_{MeOH} = Viscosidad del metanol a la temperatura de líquido saturado

v_{aceite} = Volumen molar del triglicérido

Para determinar el volumen molar se utiliza la correlación de Schroeder (Poling *et al.*, 2001):

$$v = 7(N_C + N_H + N_O + N_N + N_{DB} + 2N_{TB}) + 31.5N_{Br} + 24.5N_{Cl} + 10.5N_F + 38.5N_I + 21N_S - 7 \quad (32)$$

Donde:

N_i es el número de átomos presentes en la molécula de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N), dobles y triples enlaces (DB, TB), etc. En este caso sólo los primeros tres elementos están presentes, así como un doble enlace. El número 7 sólo se considera si hay un compuesto aromático.

En el cuadro 1 se muestran las correlaciones para hallar la densidad de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción como una función de su temperatura.

CUADRO 1
Densidad de las sustancias presentes en la mezcla de reacción

Sustancia	Modelo	Fuente
Trioleína	$\rho_T = 0.9280 - 8.4 \times 10^{-4} T$	Valeri y Meirelles, 1997
Dioleína	$\rho_D = 1042 - 0.42 T$	Dossin <i>et al.</i> , 2006
Monooleína	$\rho_{Mono} = 1108 - 0.543 T$	"
Metil oleato	$\rho_{MO} = 1086.6 - 0.7236 T$	"
Glicerol	$\rho_G = 1.4527 - 6.535 \times 10^{-4} T$	Glycerine Producers' Association, 1963
Metanol	$\rho_{MeOH} = 810.24 - 0.9561 T$	DDBST GmbH, 2017a

Fuente: elaboración propia.

Con T expresado en Kelvin, las densidades también están expresadas en kg/m^3 , excepto para el glicerol que se reporta en g/cm^3 .

La densidad de la mezcla se obtiene con la siguiente relación (Riazi, 2005):

$$\frac{1}{\rho_m} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{wi}}{\rho_i} \quad (33)$$

Donde ρ_m es la densidad másica de la mezcla y x_{wi} es la fracción masa de cada compuesto.

Para determinar la viscosidad absoluta de aceites o biodiésel, así como productos intermedios, se utiliza la expresión siguiente (Cavaleri *et al.*, 2007; Ceriani *et al.*, 2011; 2015):

$$\ln(\mu_i) = \sum_k N_k A_{1k} + \frac{\sum_k N_k B_{1k}}{T + \sum_k N_k C_{1k}} + M_i \left(\sum_k N_k A_{2k} + \frac{\sum_k N_k B_{2k}}{T + \sum_k N_k C_{2k}} \right) + Q \quad (34)$$

Donde:

$$Q = \zeta_1 q + \zeta_2$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T + \gamma}$$

$$\zeta_1 = f_0 + N_c f_1$$

$A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}$	Parámetros de regresión
f_0, f_1	Parámetros del modelo
M	Peso molecular que multiplica el término de perturbación
N_c	Número total de átomos de carbono en las moléculas
N_{cs}	Número de átomos de carbono sustituyentes. Toma el valor de 1, 2 y 3 para sustituyentes metil, etil y propil, respectivamente
N_k	Es el número de grupos k en la molécula i
T	Temperatura
α, β, γ	Parámetros del modelo
ζ_2	Describe las diferencias entre la viscosidad de los isómeros de ésteres y está relacionado con el número de átomos de carbono de la fracción sustituida
μ	Viscosidad

Para el glicerol y el metanol, las correlaciones se muestran en el cuadro 2.

CUADRO 2
Correlaciones para estimar las viscosidades dinámicas del metanol y glicerol

Sustancia	Modelo	Fuente
Metanol	$\ln(\mu_{MeOH}) = -6.7562 + \frac{2337.24}{T + 84.0853}$	DDBST GmbH, 2017b
Glicerol	$\ln\left(\frac{\mu_{MeOH}}{25.8709}\right) = \frac{3.0942 \times 10^8}{T^3} - \frac{6291.03}{T} - 0.327 T$	Trejo <i>et al.</i> , 2011

Fuente: elaboración propia.

Para la viscosidad de una mezcla, dado que se considera que la mezcla de reacción no es un líquido asociado (Ceriani *et al.*, 2011), se utiliza la siguiente expresión:

$$\ln(\mu_{mezcla}) = \sum x_i \ln(\mu_i) \quad (35)$$

Para realizar las simulaciones se utilizaron los siguientes datos como caso base (CB): temperatura de 60 °C, alimentación sólo de triglicérido y metanol en una proporción molar 1:30, tomando la trioleína como compuesto representativo de los aceites y espacio-tiempo del reactor de 3 h, alimentación de trioleína de 1000 kg/h, tamaño de partícula de 100 μm , concentración y tipo de catalizador de 100 kg/m^3 y $\text{Mg}_{1.82}\text{Al}$. Asimismo, se tomó la densidad de las partículas catalíticas de 3 580 kg/m^3 . El detalle de cada variación posterior para otras simulaciones se muestra en el cuadro 3.

Por ejemplo, respecto a la variación de la concentración del catalizador, se mantuvieron las condiciones del caso base, excepto la cantidad de catalizador por volumen de mezcla de reacción en 50 y 150 kg/m^3 (A.III, B.III)

CUADRO 3
Diferentes condiciones de simulación del reactor con catalizador en fase dispersa

	B	C
I. Flujos máxicos (kg/h)	$T = 950$ $D = 25$ $Mono = 25$	$T = 900$ $D = 50$ $Mono = 50$
II. Tamaño de partícula (μm)	50	25
III. Concentración de catalizador (kg/m^3)	50	150
IV. Tipo de catalizador	$\text{Mg}_{2.93}\text{Al}$	$\text{Mg}_{0.81}\text{Al}$
V. Tiempo (h)	6	12

Fuente: elaboración propia.

1. 4. Resolución del modelo

El modelo del reactor consiste en un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales cuyos parámetros son función de las condiciones de operación.

Se utilizó el *software* Matlab, en el cual se codificaron los balances de materia, así como las expresiones matemáticas para estimar las propiedades termodinámicas y de transporte.

Una vez lograda la convergencia, se recuperaron los datos de la interfaz de Matlab para generar los cuadros y gráficas respectivas.

Puesto que hubo necesidad de presentar los resultados no sólo para un espacio-tiempo específico sino para un intervalo, se realizaron los cálculos en función de τ .

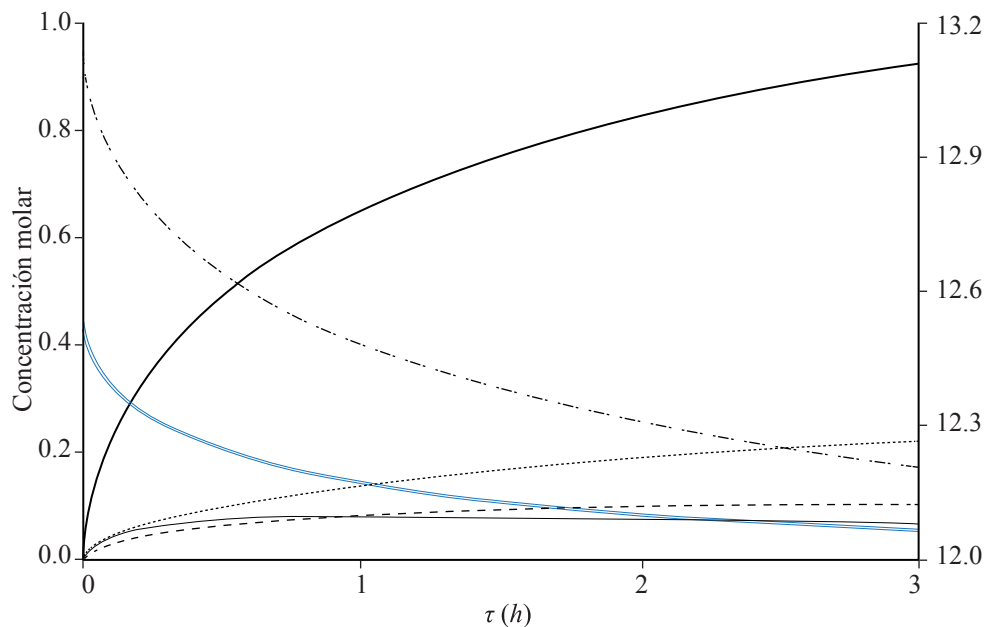
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la gráfica 1 se muestran las diferentes concentraciones molares de los reactivos y productos como una función del espacio-tiempo en el reactor para el caso base.

Es clara la disminución de la concentración de reactivos e incremento de los productos finales. En el caso de la dioleína, ésta experimenta un incremento de conversión hasta cierto nivel de espacio-tiempo a partir del cual decrece debido a su transformación a monooleína y metil oleato. A espacios tiempos cortos todas las especies experimentan cambios pronunciados, no así a valores de τ grandes debido a la disminución de la concentración de los glicéridos.

Si se adiciona dioleína y monooleína pasando de 0 a 25 y 50 kg/h , respectivamente, la concentración de metil oleato en los productos decrece de 0.924 mol/L del caso base a 0.918 y 0.911 mol/L para los casos A.I y B.I.

Por otro lado, se incrementa la concentración de dioleína y monooleína en los productos de salida del reactor, por lo cual para este conjunto de condiciones de reacción no es adecuado tener productos intermedios, lo que significa que es mejor utilizar un triglicérido lo más puro posible o virgen para alcanzar la mayor producción posible del producto de interés.



GRÁFICA 1

Variación de la concentración de reactivos y productos de transesterificación de triglicéridos en un reactor con catalizador en fase dispersa a condiciones del caso base

Fuente: elaboración propia.

Nota: (—) Trioleína, (—) Dioleína, (---) Monooleína, (—) Metil oleato, (···) Glicerol, (-·-·) Metanol

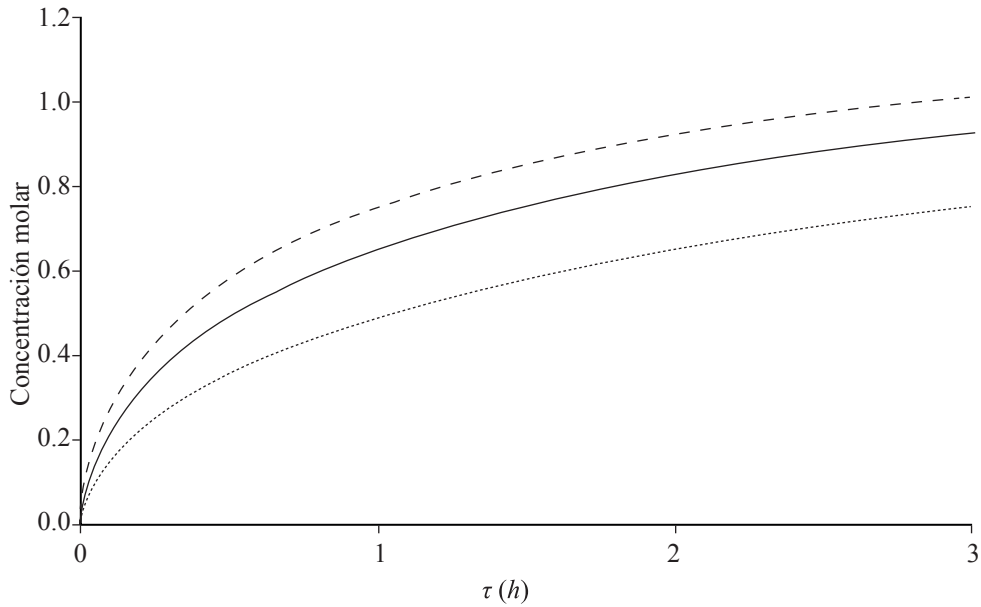
Al variar el tamaño de partícula catalítica (A.II y B.II) no se observó un efecto significativo en la producción de metil oleato respecto al CB, es así que en estas situaciones se puede optar por utilizar el gránulo de mayor tamaño con la finalidad de retener con mayor facilidad el catalizador para su recuperación sin detrimento apreciable en el desempeño del reactor.

Cambiando la concentración de catalizador de $50\text{-}150\text{ kg/m}^3$, sí se observó un efecto apreciable en la producción del metil oleato con respecto al CB, puesto que para mayores concentraciones de catalizador la concentración del producto principal tiende a incrementarse, siendo mayores estas diferencias a medida que se incrementa el espacio-tiempo, esto es, para reactores con volumen mayor. Los resultados descritos se muestran en la gráfica 2.

En la gráfica 3 se muestran diferencias entre las concentraciones de metil oleato obtenidas en el reactor con el catalizador del caso base y los otros catalizadores, que están caracterizados por los parámetros de coeficiente de adsorción del metanol y constante de equilibrio de adsorción.

Utilizando el catalizador $\text{Mg}_{0.81}\text{Al}$, hay un detrimento en la producción del metil oleato comparado con el $\text{Mg}_{1.38}\text{Al}$ de referencia, donde es mayor la diferencia para volúmenes de reactor pequeños (espacio-tiempo corto), y dicha diferencia tiende a reducirse para valores de τ cada vez mayores. Para el caso del catalizador $\text{Mg}_{2.93}\text{Al}$, las diferencias son aún mayores; sin embargo, el desempeño del nuevo material es mejor que el del CB, de nuevo a espacios-tiempo cortos debido al gradiente de concentraciones en esas condiciones, por eso se refuerza la idea de buscar catalizadores cada vez más activos para obtener mayor concentración de productos incrementando el rendimiento y, por lo mismo, reduciendo la severidad de los equipos de separación posteriores al reactor.

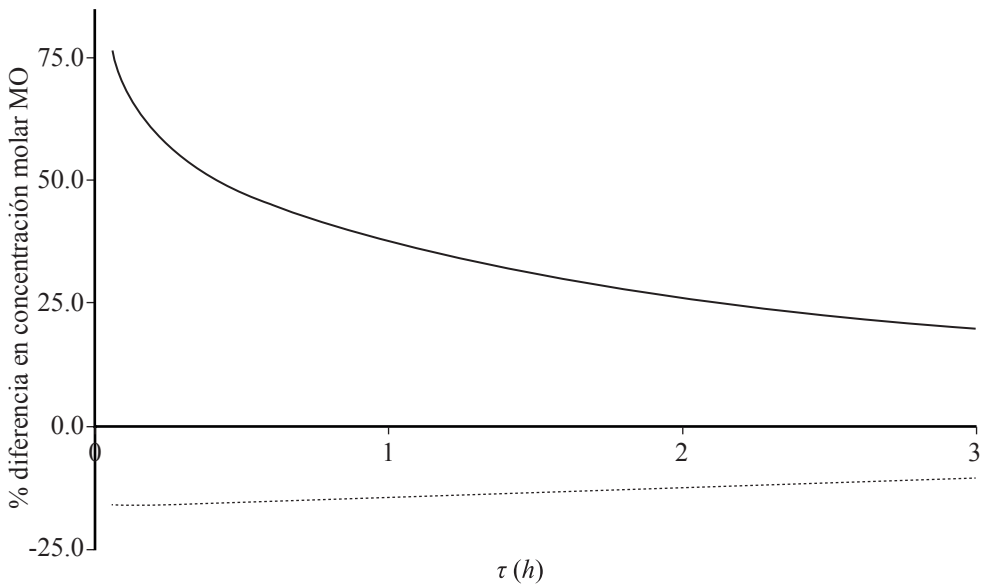
Un aspecto que no se aborda aquí y que resultaría de interés es la desactivación del catalizador, fenómeno que sería conveniente conocer de manera funcional para investigar su impacto en la reutilización del catalizador y en estudios de optimización reacción-separación, entre otros.



GRÁFICA 2

Evolución de la concentración del metil oleato a la salida del reactor como una función del espacio-tiempo y de la concentración del catalizador

Fuente: elaboración propia.
 Nota: (---) 150 kg/m³, (—) 100 kg/m³, (⋯) 50 kg/m³



GRÁFICA 3

Diferencia porcentual en concentración del metil oleato a la salida del reactor del caso base con respecto a los casos A.IV (—) y B.IV (⋯).

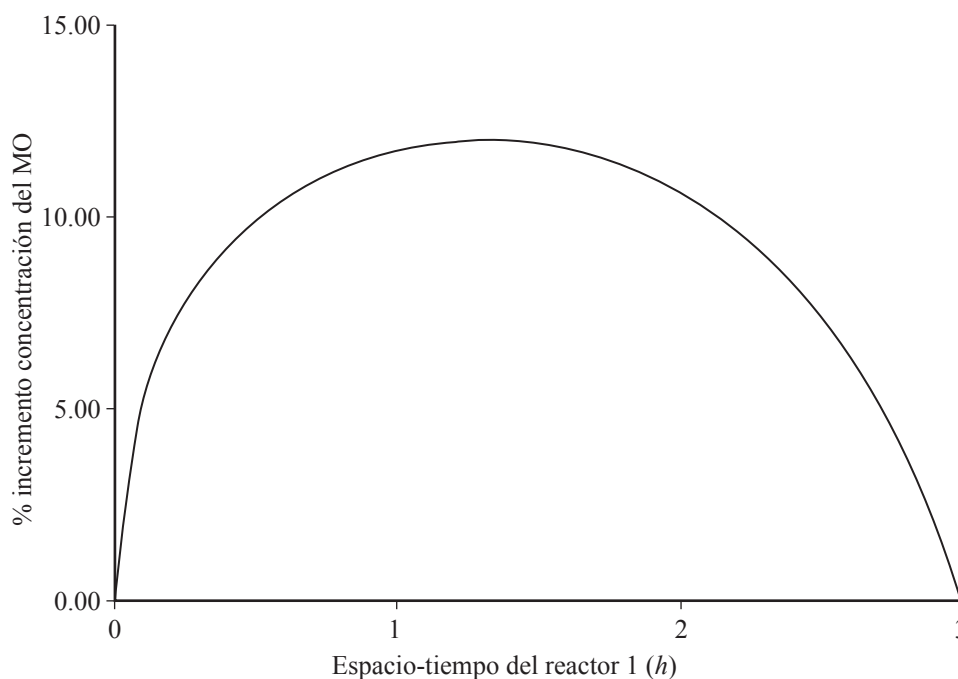
Fuente: elaboración propia.

Como consecuencia del incremento del espacio tiempo, es claro que hay mayor producción de metil oleato, así como mayor consumo de reactivos. Duplicando el espacio tiempo y cuadruplicándolo (6 y 12 h A.V y B.V), se observó que la variación porcentual de concentración del metil oleato a la salida del reactor fue de aproximadamente 15 y 25% superior, y no reflejó proporcionalidad directa. Esto es consistente con la teoría de ingeniería

de reactores químicos, ya que a medida que se agotan reactivos, la tasa de rapidez de reacción disminuye y, por lo tanto, la probabilidad de interacción de los reactivos con el catalizador es cada vez menor, lo que produce en tiempos de residencia largos poco incremento en la producción de metil oleato.

Aunque en principio es factible incrementar la conversión aumentando el espacio-tiempo del reactor, un reactor relativamente grande es difícil de controlar, por lo cual es preferible utilizar dos o más unidades de reacción con diferentes tamaños para el mismo propósito. En trabajos anteriores (Elizalde *et al.*, 2013; Pérez, 2018) se ha analizado la disposición de reactores en serie para optimizar la producción de un compuesto específico. De manera similar, se presenta en este estudio la optimización de espacios-tiempo de dos reactores en fase dispersa conectados en serie para incrementar la concentración de salida del metil oleato, tomando las condiciones del caso base, particularmente restringiendo el espacio-tiempo total a 3 h. El resultado se muestra en la gráfica 4.

Se observa en la gráfica 4 que el volumen del primer reactor debe ser cerca de 42% del total (1.25 h) para que la concentración de salida del metil oleato sea máxima, y por ende la concentración de los reactivos disminuya al mínimo bajo esas condiciones. Puesto que se observa poca variación entre el caso óptimo y el caso de utilizar dos reactores iguales, de forma práctica se pueden utilizar ambos tanques con el mismo espacio tiempo.



GRÁFICA 4

Variación de la concentración del metil oleato a la salida del sistema como función del espacio tiempo del primer reactor en un sistema de 3 h de espacio-tiempo total.

Fuente: elaboración propia.

Dos variables de operación no analizadas y que sin duda tienen influencia en la producción del metil oleato son la temperatura y la concentración de metanol. En el caso de la primera variable es necesario contar con la energía de activación para cada catalizador utilizado, por lo que se requiere de más información experimental al respecto. Respecto a la influencia de la concentración del metanol, por lo general éste no se ha modelado matemáticamente para representar de manera cuantitativa su influencia en la actividad del catalizador. Lo que sí se puede anticipar es que utilizando relaciones altas de metanol:aceite, el proceso de separación se vuelve cada vez más costoso; por ello se debe de cuidar el compromiso de tener actividades cinéticas aceptables a relaciones favorables y así evitar un gran exceso del alcohol utilizado como reactivo en cada etapa de la transesterificación, que reduciría los costos de producción.

ANÁLISIS PROSPECTIVO

Este artículo ha presentado una perspectiva del desempeño de un reactor en fase dispersa, el cual podría ser utilizado para obtener biodiésel. Se puso en relieve que existe la necesidad de investigar más a profundidad los factores que influyen en el proceso de transesterificación de aceites para producir biocombustibles como son tipo de catalizador y su desempeño a diferentes condiciones de reacción, el tamaño y concentración del catalizador, los tamaños relativos de los reactores, así como el empleo de arreglos de reactores para optimizar la producción de compuestos de interés. Asimismo, se puso de manifiesto la necesidad de contar con un modelo matemático para tomar en cuenta el efecto del exceso de alcohol en la reacción de transesterificación.

Todo lo anterior puede abonar en el avance de la comprensión del escalamiento racional de sistemas experimentales, los cuales en su mayoría sólo se quedan en fase de prueba de catalizadores a diferentes condiciones de operación por falta de certidumbre en su aplicación a escalas más grandes.

Es necesario realizar validaciones experimentales de los sistemas heterogéneos para identificar problemáticas adicionales como la lixiviación del catalizador, los límites de suspensión de las partículas dependiendo de la concentración, así como visualizar otros problemas como la energía para la separación de los sólidos y los balances de energía.

Asimismo, es de destacar que, a diferencia de análisis cualitativos en revisiones exhaustivas de la literatura, la modelación permite identificar factores que afecten rendimientos de manera cuantitativa, y también relacionar de manera fundamental el conjunto de resultados dispersos en diferentes fuentes.

CONCLUSIONES

Con base en el análisis de resultados se concluye que los factores con mayor influencia para el desempeño de un reactor de forma positiva en fase dispersa para producir metil oleato son la mayor actividad del catalizador y concentración del mismo, así como también la utilización de dos reactores en serie para un determinado espacio-tiempo fijo global con espacios tiempos individuales diferentes, donde el primero es mayor que el segundo de la serie.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo por medio del proyecto “Eliminación sustentable de cromo de aguas residuales mediante energías renovables” con Registro CONACyT 246176 y Registro IPN SIP-2016-RE/088. I.E. agradece al proyecto IPN SIP-20200772 por el soporte brindado.

REFERENCIAS

- Armenante, P. M., & Kirwan, D. J. (1989). Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, 44(12), 2781-2796.
- Avhad, M. R., & Marchetti, J. M. (2016). Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 58(2), 157-208.
- Cavaleri, F. W., & Meirelles, A. J. A. (2007). Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(3), 965-972.
- Ceriani, R., Goncalves, C., & Coutinho, J. (2015). Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy & Fuels*, 29(6), 4001-4001.

- Co, C. E. T., Tan, M. C., Tan, R. R., Diamante, J. A. R., Yan, L. R. C., & Razon, L. F. (2011). Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor. *Catalysis Today*, 174(1), 54-58.
- DDBST GmbH (2017a). *Density of methanol*. Disponible en http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN_C110.php
- DDBST GmbH (2017b). *Liquid dynamic viscosity of methanol*. Disponible en <http://ddbonline.ddbst.de/VogelCalculation/VogelCalculationCGI.exe?component=Methanol> From 183 to 463 K
- Dossin, T. F., Reyniers, M., Berger, R. J., & Marin, G. B. (2006). Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1), 136-148.
- Elizalde, I., Ramírez, R., Ancheyta, J. (2013). Analytical solution to obtain the optimal volume of a series of stirred tank reactors sustaining a first order reaction. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 4(2), 51-59
- Fogler, S. H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson, Prentice Hall.
- Glycerine Producers' Association (1963). *Physical properties of glycerine and its solutions*. New York.
- Gobierno de la República. (2018). Reforma energética. Disponible en <http://reformas.gob.mx/reforma-energetica/que-es>
- International Energy Agency. (2018). Word Energy Outlook. Disponible en <http://www.iea.org/weo/>
- Kapil, A., Wilson, K., Lee, A. F., & Sadhukhan, J. (2011). Kinetic modeling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 4818-4830.
- Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Wu, X. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083-1095.
- Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, 88(4), 1020-1031.
- Martínez, M. (2018). *Propuesta de un modelo de negocio para la producción sustentable de biodiésel en el estado de Morelos, México* (tesis de maestría). México: Instituto Politécnico Nacional.
- Pérez, A. I. (2018). *Modelación matemática de un reactor continuo en fase dispersa para la síntesis de biodiesel*, (tesis de maestría). México: Instituto Politécnico Nacional.
- Poling, B., Prausnitz, J., & O'Connell, J. (2001). *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill.
- Riazi, M. R. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions*. USA: ASTM International.
- Secretaría de Energía. (2017a). Balance nacional de energía 2016. México. Disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/288692/Balance_Nacional_de_Energ_a_2016__2_.pdf
- Secretaría de Energía. (2017b). Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2017-2031. México. Disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/284344/Prospectiva_de_Pret_leo_Cru-do_y_Petrol_feros_2017.pdf
- Trejo, J. A., Longinotti, M. P., & Corti, H. R. (2011). The viscosity of glycerol-water mixtures including the supercooled region. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 1397-1406.
- Valeri, D., & Meirelles, A. J. A. (1997). Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(10), 1221-1226.