

# Modelamiento y simulación de un biorreactor de membrana para obtención de biodiesel

**Paola Andrea Solano**

Ingeniera Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Máster en Biotecnología, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.  
pasolano@unal.edu.co

**Jorge Andrés Moncada**

Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales. Candidato a Magíster en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.  
jamoncadae@unal.edu.co

**Carlos Ariel Cardona**

Ingeniero Químico, Academia Estatal Lomonosov de Ingeniería de la Química. M.Sc. Ph.D., Ingeniería Química de Academia Estatal Lomonosov de Ingeniería de la Química Fina. Director Grupo de Investigación Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.  
ccardonal@unal.edu.co

**Orlando Simón Ruiz**

Químico, Universidad de Antioquia. Magíster en Química del Carbón, Universidad de Antioquia.  
osruiz@unal.edu.co

## Resumen

Se modeló y simuló un biorreactor de membrana empleando un catalizador enzimático lipasa de *Candida Antartica* para la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma y etanol. Se obtuvo una conversión de 0.97 para un tiempo de residencia de 10.64 min, el cual fue comparado con un reactor CSTR donde se obtuvo una conversión de 0.76. Desde este punto de vista se dedujo que el biorreactor de membrana presenta mejor desempeño para la producción de biodiesel que el CSTR.

## Palabras Clave

Biodiesel  
Aceite de palma  
Biorreactor de membrana  
Lipasa

## Modelling and simulation of a membrane bioreactor for biodiesel production

### Abstract

Through the use of an enzymatic catalyst lipase, produced by *Candida Antarctica*, a membrane bioreactor was modelled and simulated to obtain biodiesel from palm oil and ethanol. A conversion of 0.97 was reached for a residence time of 10.64 min. The membrane bioreactor was compared to a CSTR reactor, where a conversion of 0.76 was obtained. It was concluded that the membrane bioreactor is a better way of producing biodiesel than the CSTR.

### Key words

Biodiesel  
Palm oil  
Membrane bioreactor  
Lipase

## Introducción

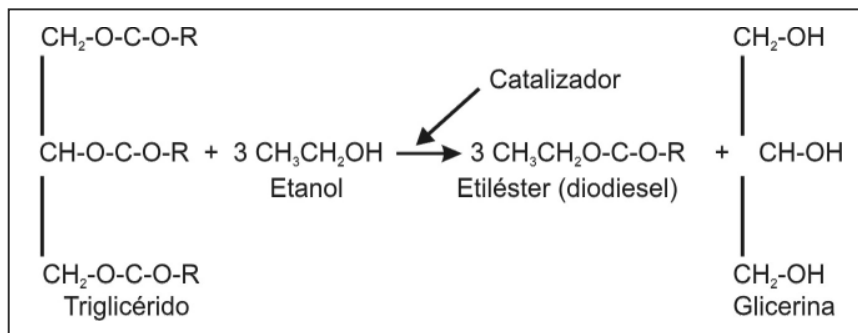


Las fuentes de energía renovables y limpias se hacen necesarias a causa de la crisis energética actual y a los problemas de polución del aire, como consecuencia de los gases producidos por los motores de combustión. Por ello, el biodiesel ha alcanzado gran interés como fuente alternativa de energía, ya que presenta muchas características atractivas: no tóxico, biodegradable, no inflamable, técnicamente viable y competitivo económicamente. Además, los productos de su combustión reducen los niveles de partículas, monóxido de carbono, óxidos de azufre (prácticamente cero), hidrocarburos y, bajo algunas condiciones, los óxidos de nitrógeno (Du *et al.*, 2004; Hama *et al.*, 2004; Meher, Sagar & Naik, 2006; Samukawa *et al.*, 2000; Zeng *et al.*, 2006).

El Biodiesel es un ester o conjunto de esteres que puede producirse a partir de la transesterificación de triglicéridos de diferentes tipos de aceites.

Estos aceites se hacen reaccionar con un alcohol, los cuales deben ser de bajo peso molecular. Entre estos se encuentran el metanol y el etanol, que se alteran químicamente para formar esteres de los triglicéridos predominantes en el aceite, los cuales pueden ser mezclados con combustibles convencionales o usados como combustible puro (100% biodiesel) (Lara & Park, 2003; Ma & Hanna, 1999; Shieh, Liao & Lee, 2003; Shimada *et al.*, 1999; Zagonel, Peralta-Zamora & Ramos, 2004). En la Figura 1 se encuentra un esquema general de la reacción de transesterificación.

El proceso global es una secuencia de tres reacciones reversibles y consecutivas, en las cuales mono y di-glicéridos son formados como productos intermedios (Marchetti, Miguel & Errazu, 2007). La reacción estequiométrica requiere una mol de triglicéridos y tres moles de alcohol; sin embargo, se usa un exceso de alcohol para incrementar el rendimiento de los alquil esteres y para permitir su separación del glicerol formado (Shieh, Liao & Lee, 2003).

**Figura 1.** Esquema de la reacción de transesterificación

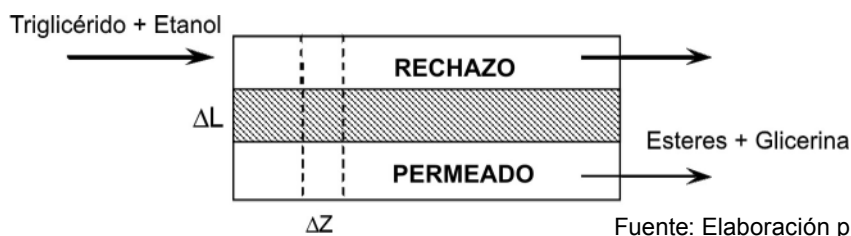
Fuente: Elaboración propia.

Los procesos de producción de biodiesel pueden ser por lotes o continuos. Los primeros, se han estudiado ampliamente tanto a nivel de laboratorio como industrial, y en la bibliografía se reportan condiciones de operación detalladas (Van Gerpen *et al.*, 2004). Los procesos continuos pueden emplear bien sea reactores de tanque agitado (CSTR), como tubulares PFR. Hoy en día se emplean además de estos, otros reactores los cuales han ganado gran importancia actualmente, como son los reactores de membrana. Estos reactores permiten combinar el transporte de masa selectivo con reacciones químicas (Giorno & Drioli, 2000). Se hace controlando el transporte de los sustratos de la reacción y los productos a

través de la membrana, la separación de fases para reacciones bifásicas, separación de reactivos y productos, de tal manera que la membrana actúa como una barrera selectiva (Cardona, Gallego y Solano, 2007).

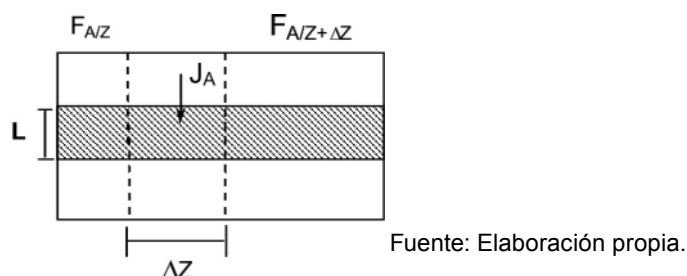
## 1. Modelamiento del Biorreactor de Membrana

Para el modelamiento del biorreactor de membrana con aceite de palma y etanol se realizaron los siguientes balances de materia diferenciales a través de la dirección axial del biorreactor, tal como se muestra en las figuras 2, 3 y 4:

**Figura 2.** Producción de biodiesel en un biorreactor de membrana

Donde: Z es Dirección Axial y L es Espesor membrana.

### 1.1 Transferencia de masa hacia la membrana

**Figura 3.** Balance de materia diferencial en un biorreactor de membrana

Balance:

$$F_{AZ} - F_{AZ+\Delta Z} - J_A * L * \Delta Z = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dF_A}{dZ} = -J_A * L \quad (2)$$

La difusión del soluto ( $J_A$ ) a través de la membrana es descrita por la ley de Fick.

$$J_A = -D_A * \frac{dC_A}{dL} \quad (3)$$

$$J_A * \int_0^L dL = -D_A * \int_{C_{AO}}^{C_A} dC_A \quad (4)$$

$$J_A = \frac{D_A * (C_A - C_{AO})}{L} \quad (5)$$

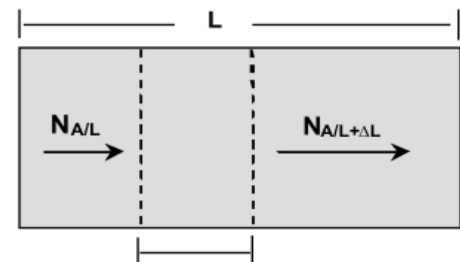
$$\frac{dFA}{dz} = - \left( \frac{-D_A * (C_A - C_{AO})}{L} \right) * L \quad (6)$$

Donde  $F_A$  es el flujo molar del componente A [mol/s],  $J_A$  y  $N_A$  son el flux difusivo y molar respectivamente [mol/m<sup>2</sup> s];  $D_A$  es la difusividad del componente A en la membrana y  $C_A$  es la concentración en la mezcla [mol/m<sup>3</sup>].

$L$  es el espesor de la membrana y  $l$  es el espesor de la capa densa de la membrana. Se trabajará con una membrana porosa en su totalidad por lo tanto  $L = l$ .

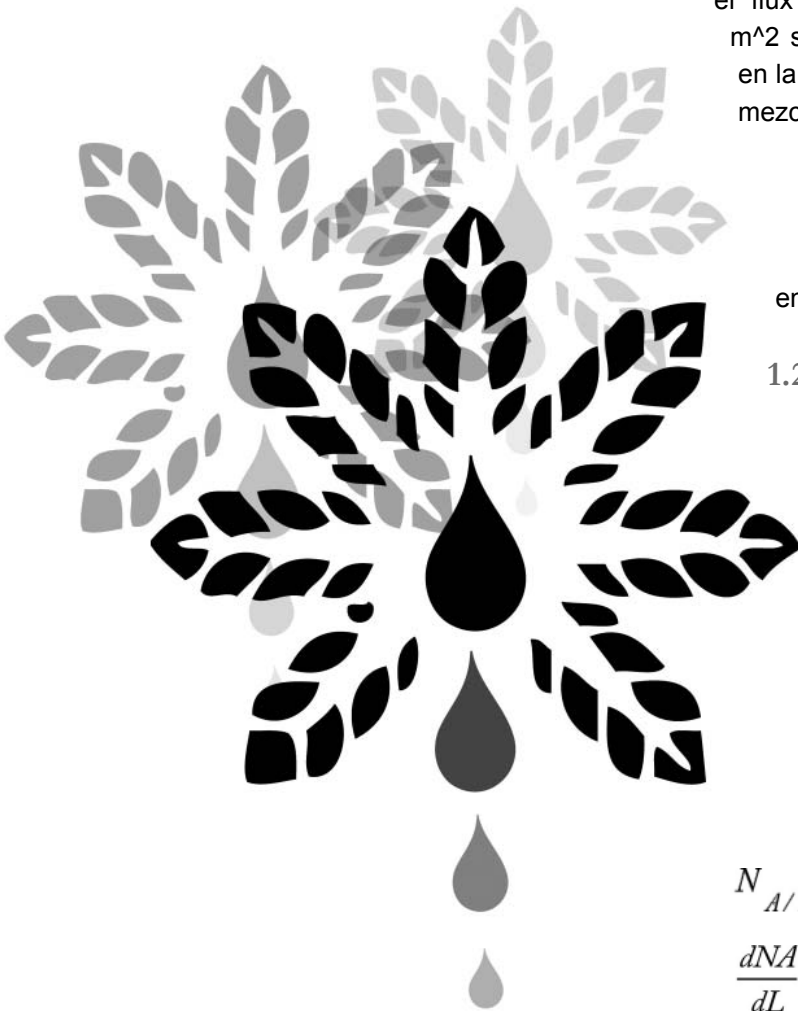
## 1.2 Reacción en la membrana

**Figura 4.** Balance de materia diferencial en la membrana



$$N_{A/L} - N_{A/L+\Delta L} - r_A * \Delta L = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dN_A}{dL} = -r_A \quad (8)$$



$$N_A = -D_A * \frac{dC_A}{dL} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dL} * \left( D_A * \frac{dC_A}{dL} \right) = -r_A \quad (10)$$

$$D_A * \frac{d^2 C_A}{dL^2} = -r_A \quad (11)$$

En las ecuaciones anteriores,  $r_A$  representa la velocidad de reacción del componente A en la membrana.

Para resolver las ecuaciones (6) y (11) es necesario transformar la ecuación diferencial de segundo orden, ecuación (11), en una primera de orden a partir de la transformación canónica.

## 2. Simulación del Biorreactor de Membrana

Para la simulación de la reacción de transesterificación del aceite de palma y etanol con una lipasa de *Candida Antartica* inmovilizada en una membrana de quitosano se utilizó el paquete de software MATLAB 6.5. Se manejó la cinética reportada por De Oliveira y Mointinho (2000). Las constantes de difusión utilizadas para los compuestos de la reacción, fueron las aproximaciones reportadas por Krajewska (2001). (Tabla 1).

**Tabla 1.** Difusividades de los compuestos de la reacción de transesterificación

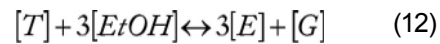
Compuesto	Difusividad (m <sup>2</sup> /s)
Aceite palma	1.05e-3
Etanol	1.09e-4
Biodiesel	1.02e-6
Glicerol	1.02e-6

Fuente: Elaboración propia.

### Cinética con respecto al aceite (triglicérido)

El modelo cinético utilizado se basa en el mecanismo propuesto por De Oliveira y Mointinho

(2000), donde se considera un sistema de reacción homogéneo modelado por un mecanismo simple que consiste de un solo paso:



Donde:

T: Concentración del triglicérido (mmol/mL)

EtOH: Concentración del etanol (mmol/mL)

E: Concentración de los esteres (mmol/mL)

G: Concentración de la glicerina (mmol/mL)

Se hicieron las siguientes suposiciones: 1. la ecuación es reversible; 2. no hay pérdidas de actividad enzimática durante el curso de la reacción; 3. la velocidad de formación y desaparición de mono y diglicéridos es muy alta y no fueron tomadas en cuenta; 4. no hubo limitaciones de transferencia de masa en el sistema de reacción.

$$\frac{d[G]}{dt} = k_1 \cdot [T] \cdot [EtOH]^3 - k_2 \cdot [G] \cdot [E]^3 \quad (13)$$

$$\frac{d[T]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[EtOH]}{dt} = -\frac{d[G]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[E]}{dt} \quad (14)$$

$$k_1' = \left( K_1 + K_4 \cdot [Enz] \right) \cdot \left( \exp \left( k_3 \cdot [EtOH] \right) \right) \quad (15)$$

Donde:

$$K1 = 0,890 \text{ mL}^3/(\text{mmol}^3 \cdot \text{min})$$

$$K2 = 2,581 \times 10^{-8} \text{ mL}^3/(\text{mmol}^3 \cdot \text{min})$$

$$k3 = 1,65542 \times 10^{-6} \text{ mL}/\text{mmol}$$

$$k4 = 2,649 \text{ mL}^4/(\text{mmol}^4 \cdot \text{min})$$

La reacción de transesterificación es una reacción de equilibrio en la cual es necesario un gran exceso de alcohol para favorecer la formación del ester. Encinar *et al.* (2002) encontraron que los rendimientos más altos para la transesterificación con etanol se obtuvieron cuando las relaciones molares aceite/alcohol estaban entre 1:9 y 1:12, y las relaciones por debajo de estas daban como resultado reacciones incompletas. De igual manera, Torres y Castaño (2005) encontraron que

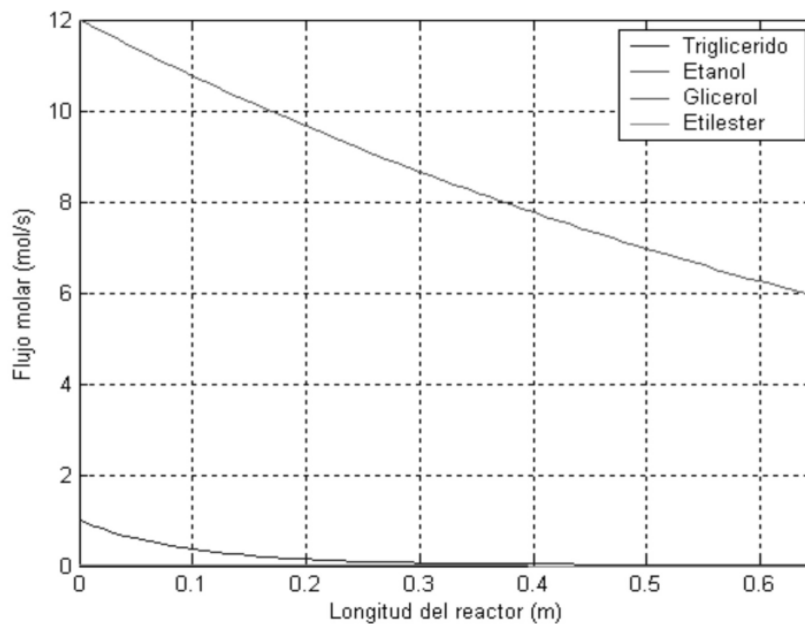
la mejor relación molar era 1:12 donde se obtenía la máxima conversión de los esteres para el aceite de palma. Por tal razón, se utilizó una alimentación al biorreactor de 1 mol/s de aceite de palma y 12 mol/s de etanol.

La concentración en la superficie de la membrana para el etanol y el aceite de palma son 300 y 250 mol/m<sup>3</sup>, respectivamente (Al-Zuhair, Ling & Jun, 2007). Para obtener los perfiles para el flujo molar en el rechazo y la concentración molar en el permeado a través del reactor, se utilizó una longitud axial de 0,65 m.

### 3. Resultados de la Simulación del Biorreactor de Membrana

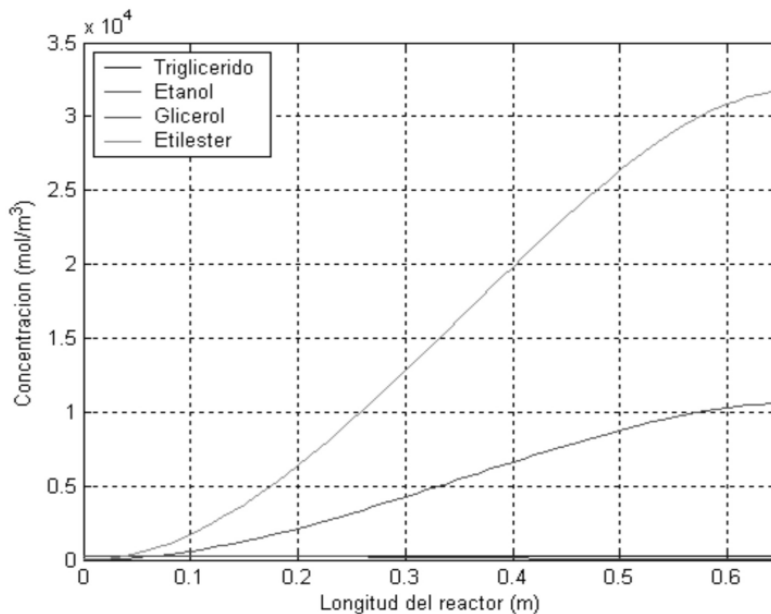
Como se observa en la Figura 5, el flujo molar de los productos (glicerol y etilester) permanecen muy bajos en la sección de rechazo en el biorreactor, debido a la alta selectividad de la membrana hacia los productos permitiendo la reconcentración de los reactivos, lo cual conduce a un incremento en la conversión del sistema reaccionante.

**Figura 5.** Flujo molar en el rechazo vs. Longitud del reactor



Fuente: Elaboración propia.

En la sección del permeado (ver Figura 6), se aprecia que aumentan las concentraciones del glicerol como del etilester a lo largo del reactor. Este fenómeno demuestra la funcionalidad dual de la membrana, al actuar como soporte catalítico y como agente separador, permitiendo de esta forma la remoción selectiva de los productos a medida que se van formando y obtener una conversión mayor. Este aumento indica la gran ventaja que posee el biorreactor de membrana ya que el proceso, debido al acoplamiento de la reacción química y la transferencia de masa en el sistema, no requeriría un paso adicional para la separación de los productos en la mezcla.

**Figura 6.** Concentración molar en el permeado vs. longitud del reactor

Fuente: Elaboración propia.

La conversión y el tiempo de residencia obtenido en la simulación del biorreactor son: 0,97 y 10,6 minutos.

Se simuló un reactor CSTR con el fin de comparar la conversión. De forma similar al modelamiento del biorreactor de membrana, el modelamiento del reactor ideal parte del balance de materia (Fogler, 1992).

$$F_{A0} - F_A = -r_A \cdot V \quad (16)$$

$$F_{A0} - F_A = F_{A0} \cdot X \quad (17)$$

$$-r_A \cdot V = F_{A0} \cdot X \quad (18)$$

$$V = \frac{F_{A0} \cdot X}{(-r_A)_{salida}} \quad (19)$$

En donde  $F_{A0}$  y  $F_A$  son el flujo molar en la entrada y salida del reactor respectivamente [mol/s];  $X$  es la conversión alcanzada en el sistema,  $V$  es el volumen de reacción [m<sup>3</sup>] y  $-r$ , es la velocidad de reacción.

Utilizando las mismas condiciones termodinámicas, la misma cinética y el mismo volumen de reacción del biorreactor de membrana, la simulación del reactor CSTR arrojó como resultado una conversión de 0,76. Al comparar con la conversión obtenida en el biorreactor de membrana, este presenta valores más altos, tanto en conversión como en tiempo de residencia, pues se ha llegado hablar de hasta 70 minutos para reactores CSTR.



## Conclusiones

La simulación de la producción de biodiesel a partir de aceite de palma y utilizando como biocatalizador una lipasa inmovilizada (*Candida Antartica*) en un biorreactor de membrana fue realizada.

La simulación del biorreactor de membrana enzimático permitió observar la separación de los productos de los reactivos en la sección de permeado, demostrando la selectividad de la membrana. Por otro lado se encontró un aumento en la conversión del triglicérido debido al acoplamiento de la reacción química y la transferencia de masa en el sistema.

Se obtuvo un tiempo de residencia de 10,6 min para una conversión de 0,97, superior a la del reactor CSTR, con el cual se logró una conversión de 0,76.

Por lo tanto, se puede aseverar que el reactor de membrana con enzimas inmovilizadas es la mejor opción para la producción de biodiesel. No solo porque se obtienen altas conversiones, sino también porque se minimiza el tiempo de residencia, además de presentar la separación simultánea a la reacción de reactivos y productos.

## Bibliografía

Al-Zuhair, S.; Ling, F. W. & Jun, L. S. (2007). "Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase", *Process Biochemistry*, 42. pp. 951-960.

Cardona, C. A.; Gallego, L. C. y Solano, P. A. (2007). *Introducción a las operaciones de separación no convencionales*. Manizales: Litoarte, Gobernación de Caldas, Universidad Nacional y Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo.

De Oliveira, D. & T. L. Mointinho. (2000). "A kinetic study of lipase-catalyzed alcoholysis of palm kernel oil", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84. pp. 59-68.

Du, W.; Xu, Y.; Liu, D. & Zeng, J. (2004). "Comparative study on lipase – catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 30. pp. 125-130.

Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J. & Tajedor, A. (2002). "Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol", *Energy Fuels*, 16. pp. 443-450.

Fogler H.S. (1992). *Elements of chemical reaction engineering*. (2ª ed.). México: Prentice Hall.

Giorno, L. & E. Drioli. (2000). "Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectivas", *Tibtech*, 18. pp. 339-349.

Hama, S.; Yamaji, H.; Kaieda, M.; Oda, M.; Kondo, A. & Fukuda, H. (2004). "Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production", *Biochemical Engineering Journal*, 21. pp. 155-160.

Krajewska, B. (2001). "Diffusional properties of chitosan hydrogel membranes", *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 76. pp. 636-642.



Lara, A. V. & E. Park. (2003). "Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth", *Process Biochemistry*, 38. pp. 1077-1082.

Ma, F. & M. Hanna. (1999). "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, 70. pp. 1-15.

Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F. (2007). "Possible methods for biodiesel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11. pp. 1300-1311.

Meher, L. C.; Sagar, V. & Naik, S. N. (2006). "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10. pp. 248-268.

Samukawa, T. *et al.* (2000). "Pretreatment of immobilized *Candida Antartica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2(90). pp.180-183.

Shieh, C. J.; Liao, H. F. & Lee, C-C. (2003). "Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology", *Bioresource Technology*, 88. pp. 103-106.

Shimada, Y. *et al.* (1999). "Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida Antartica* lipase", *Journal of American Oil Chemical Society*, 7(76). pp. 789-793.

Torres, J. A. y L. Castaño. (2005). "Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma utilizando enzimas". Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

Van Gerpen, J. *et al.* (2004). "Biodiesel production technology. Internal review", *National renewable energy laboratory*. USA: Department of Energy, pp. 30-42.

Zagonel, G.; Peralta-Zamora, P. & Ramos, L. (2004). "Multivariable monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR", *Talanta*, 63. pp. 1021-1025.

Zeng, J.; Du, W.; Liu, X.; Liu, D. & Dai, L. (2006). "Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 43. pp. 15-18.