

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DEL PROCESO DE  
OBTENCIÓN DE BIODIESEL POR VÍA ENZIMÁTICA**



**Gabriel Enrique Shek Araujo**

**Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico**

**Director**

**Isabel Cristina Paz A. ph.D**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**CARTAGENA DE INDIAS D. T. Y C.**

**2012**

## **DEDICATORIA**

A mis padres, porque creyeron en mí y porque me sacaron adelante, dándome ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles de mi carrera, y porque el orgullo que sienten por mí, fue lo que me hizo ir hasta el final. A mi novia, hermanos, primos y amigos. Gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles. A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer principalmente a la Universidad de Cartagena por la formación académica impartida para mi formación como Ingeniero Químico.

Además a todas aquellas personas que de una u otra forma participaron en la elaboración de este trabajo, especialmente:

A la ingeniera Isabel Cristina Paz, quien fue mi guía, gracias por su colaboración.

A todos los profesores por su esfuerzo y dedicación para transmitirnos sus conocimientos.

A mis compañeros y amigos, con quienes compartí momentos inolvidables.

## CONTENIDO

	pág.
RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN.....	14
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	15
2 JUSTIFICACIÓN .....	16
3 OBJETIVOS .....	18
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN .....	19
4. MARCO DE REFERENCIA .....	20
4.1 ESTADO DEL ARTE Y ANTECEDENTES .....	20
4.2 MARCO TEÓRICO .....	26
4.2.1 Generalidades .....	26
4.2.2 Los procesos para la producción de biodiesel.....	27
4.2.2.1 La transesterificación.....	27
4.2.2.2 Micro emulsiones.....	29
4.2.2.3 Craqueo térmico (pirolisis):.....	29
4.2.2.4 Esterificación .....	30
4.2.2.5 Hidrólisis .....	30
4.2.2.6 Biocatálisis.....	31

4.2.2.7 Metanol supercrítico .....	31
4.2.3 Catalizadores usados para la Producción de Biodiesel .....	31
4.2.3.1 Catalizadores ácidos homogéneos:.....	31
4.2.3.2 Catalizadores ácidos heterogéneos.....	31
4.2.3.3 Catalizadores básicos heterogéneos:.....	32
4.2.3.4 Catalizadores básicos homogéneos: .....	32
4.2.3.5 Catalizadores enzimáticos:.....	32
4.2.5 producción de biodiesel en Colombia .....	36
5 METODOLOGÍA .....	40
5.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN .....	40
5.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN. ....	40
5.2.1 Fuentes de información primaria. ....	40
5.2.2 Fuentes de información secundaria.....	41
5.3 VARIABLES.....	41
5.3.1 Operacionalización de las variables. ....	42
5.4 PROCEDIMIENTO .....	43
5.4.1 Selección del modelo cinético. ....	43
5.4.2 Evaluación de los perfiles de concentración.....	46
5.4.3 Establecer condiciones adecuadas de operación.....	47
6 RESULTADOS.....	48
6.1 OBTENCION DE LOS PARÁMETROS PARA EL MODELO CINETICO..	48
6.1.1 Balances molares para el CSTR. ....	51

6.2 RANGO DE VARIACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ACEITE Y VELOCIDAD DE DILUCIÓN .....	54
6.3 ANÁLISIS DE LAS SIMULACIONES .....	58
6.4 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE ACEITE, (CAF), CON LA RELACIÓN ALCOHOL/ACEITE, $\Theta$ .....	64
6.4.1 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=1$ .....	65
6.4.2 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=2$ .....	68
6.4.3 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=3$ .....	71
6.4.4 Para un $D=0,01$ y un $\Theta$ de 6 y 10 .....	74
7 CONCLUSIONES .....	78
REFERENCIAS .....	80
ANEXOS.....	84

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Característica de reacciones catalizadas por lipasa.....	26
Tabla 2. Condiciones de reacción para diferentes tipos de catalizadores en la reacción de alcoholisis.....	29
Tabla 3. Plantas en funcionamiento productoras de biodiesel en Colombia.....	31
Tabla 4. Variables de la simulación del proceso.....	34
Tabla 5. Valor de los parámetros del modelo.....	47
Tabla 6. Comparación de los parámetros encontrados con los hallados por otros autores.....	48
Tabla 7. Tiempos de estabilización y residencia para velocidades de dilución menor a $0.01\text{h}^{-1}$ .....	54

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de la transesterificación de triglicéridos con el alcohol.....	23
Figura 2. Ecuación general de la alcoholólisis de triglicéridos.....	23
Figura 3. Reacción de esterificación.....	25
Figura 4. Reacción de hidrolisis.....	25
Figura 5. Mecanismo de la producción de biodiesel.....	42
Figura 6. Ajuste obtenido del modelo cinético a los datos experimentales.....	43
Figura 7. Reactor enzimático continuo de tanque agitado.....	39
Figura 8. Efecto de la concentración de alcohol sobre la velocidad de reacción.	45
Figura 9. Efecto de la concentración de aceite (Caf) sobre la velocidad de reacción (rc).....	46
Figura 10. Caída drástica de la concentración de biodiesel (Cb), para velocidades de dilución (D) mayor a $0.01h^{-1}$ .....	55
Figura 11. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a Caf=100, Cal=300, $\Theta=3$ y D=0,01.....	61
Figura 12. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a Caf=20, Cal=120, $\Theta=6$ y D=0,01.....	61
Figura 13. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a Caf=150, Cal=450, $\Theta=3$ y D=0,01.....	62
Figura 14. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a Caf=300, Cal=1200, $\Theta=4$ y D=0,01.....	63



Figura 15. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a Caf=100, Cal=300, $\Theta=3$ y D=0,01.....	64
Figura 16. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a Caf=30, Cal=150, $\Theta=5$ y D=0,01.....	65
Figura 17. Concentración de biodiesel vs velocidad de dilución, para diferentes concentraciones de alimentación.....	66
Figura 18. Concentración de aceite de alimentación (Caf) vs concentración de biodiesel (Cb) para un relación alcohol/aceite de 1.....	48
Figura 19. Concentración de aceite de alimentación (Caf) vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 1.....	49
Figura 20. Tiempo de estabilización vs concentración de aceite de alimentación (Caf), para una relación alcohol/aceite de 1.....	49
Figura 21. Concentración de aceite de alimentación (Caf) vs concentración de biodiesel (Cb) para una relación alcohol/aceite de 2.....	50
Figura 22. Concentración de aceite de alimentación (Caf) vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 2.....	51
Figura 23. Tiempo de estabilización vs concentración de aceite de alimentación (Caf), para una relación alcohol/aceite de 2.....	51
Figura 24. Concentración de aceite de alimentación vs la concentración del biodiesel para una relación alcohol/aceite de 3.....	52
Figura 25. Concentración de aceite de alimentación vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 3.....	54
Figura 26. Tiempos de estabilización vs concentración de aceite de alimentación, para una relación alcohol/aceite de 3.....	54
Figura 27. Concentración de aceite de alimentación vs la concentración del biodiesel para una relación alcohol/aceite de 6 y 10.....	55
Figura 28. Concentración de aceite de alimentación vs conversión, para una	

relación alcohol/aceite de 6 y 10.....55

Figura 29. Tiempos de estabilización vs concentración de aceite de alimentación,  
para una relación alcohol/aceite de 6 y 10.....56

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Códigos de Matlab.....	65

## RESUMEN

En la presente investigación se evaluó el comportamiento dinámico del proceso continuo para la obtención de biodiesel por vía enzimática, para establecer condiciones adecuadas de operación. Para modelar la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, se seleccionó un modelo cinético basado en el mecanismo ping pong Bi Bi, al cual se le ajustaron los parámetros, utilizando datos experimentales reportados en la literatura. Luego, se hicieron los balances de masa para el reactor enzimático y posteriormente se programó el modelo en Matlab. Por último, se hicieron las simulaciones, variando condiciones de operación de interés, tales como la velocidad de dilución, y concentraciones de alimentación.

La principal herramienta utilizada fue Matlab; no obstante los parámetros del modelo fueron determinados usando las técnicas de regresión no-lineal múltiple incorporada en el software Polymath, y también fue utilizado Excel para almacenar, graficar y elaborar gráficas comparativas de los resultados obtenidos de las simulaciones en Matlab.

Las especificaciones de las condiciones de operación fueron seleccionadas para un reactor a escala industrial y las concentraciones de aceite y alcohol se analizaron dentro de un rango que permitiera altas velocidades iniciales de reacción, lo cual se observó realizando un análisis de la cinética de reacción.

El estudio confirmó el efecto inhibitorio del alcohol sobre la enzima, lo cual permitió definir las concentraciones de aceite y metanol más adecuadas para desarrollar el proceso; sin embargo no se observó la presencia de múltiples estados estacionario ni fenómenos de bifurcación. Lo anterior indicó la necesidad de formular un modelo más complejo para el sistema.

## ABSTRACT

This research assessed the dynamic behavior of the continuous process for the production of biodiesel by enzymatic means, to establish conditions of operation. Selected a model based on the mechanism of ping pong Bi Bi which you adjusted parameters, using experimental data reported in the literature, for the production of biodiesel from Palm oil. Then for the enzymatic reactor mass balances were made and later programmed in Matlab model. Lastly, simulations, varying operating conditions of interest, such as the speed of dilution, and concentrations of power were made.

The main tool used was Matlab; however the model parameters were determined using non-linear regression built into the Polymath software techniques, and Excel was also used to store, graphing and develop comparative graphs of the results of the simulations in Matlab.

The specifications of the operating conditions were selected for a reactor on an industrial scale and oil and alcohol concentrations were analyzed within a range that would allow speeds initial reaction, which was carrying out an analysis of the kinetics of the reaction.

The study confirmed the inhibitory effect of alcohol on the enzyme, which allowed us to define more appropriate oil and methanol concentrations to develop the process; without however there was the presence of multiple steady States or bifurcation phenomena. The above indicated the need to develop a more complex model for the system.

## INTRODUCCIÓN

Hoy día, el biodiesel es un biocombustible de gran importancia porque es renovable y biodegradable. Colombia comenzó la producción masiva de biodiesel en el año 2008, por lo tanto, es importante la optimización del proceso para incrementar su productividad y obtener un biocombustible de alta calidad.

A nivel científico e industrial, se han utilizado diferentes catalizadores, los cuales pueden ser químicos o enzimáticos. Respecto a estos últimos, se han evidenciados grandes ventajas frente a los químicos. Pero se hace necesario un mayor estudio de los catalizadores enzimático, porque todavía quedan muchas condiciones de operación por evaluar, entre ellas, está la estabilidad del proceso, en función de la velocidad de dilución y las concentraciones de alimentación que se utiliza para llevar a cabo la reacción. Lo anterior, se considera importante debido a que las enzimas sufren fenómenos de inhibición por el alcohol presente en la reacción, y esto puede, afectar el rendimiento del proceso. En la literatura se encontró que todos los modelo cinéticos propuestos, se basan en el mecanismo ping pong Bi Bi, teniendo en cuenta la inhibición por el alcohol, y en algunos casos también por el aceite.

En la presente tesis, se evaluó el comportamiento dinámico de la producción de biodiesel con catalizadores enzimáticos, en función de variables de operación, tales como las concentraciones de alimentación. En general, se analizaron las velocidades de dilución, las concentraciones de alimentación, las conversiones y los tiempos de estabilización del proceso, con el fin de encontrar condiciones adecuadas, que garanticen concentraciones altas de biodiesel. Este trabajo es de mucha importancia para aquellas personas o empresa que quiera emprender la producción de biodiesel con catalizadores enzimáticos.

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, la producción de biodiesel se centra en la utilización de catalizadores químicos (básicos o ácidos), pero la utilización de catalizadores enzimáticos ha evidenciado muchas ventajas frente a los químicos, debido a esto se ha despertado el interés en conocer más sobre los catalizadores enzimáticos para la producción de biodiesel.

En la producción de bioetanol, las altas concentraciones de alcohol inhiben el crecimiento y la productividad de los microorganismos [1]. Se ha determinado que dicha inhibición causa la presencia de fenómenos típicos de sistemas no lineales en el comportamiento del sistema. Por consiguiente, ha ocasionado que las plantas industriales productoras de alcohol carburante sufran problemas de inestabilidad en el reactor durante la operación, los cuales se traducen en elevadas pérdidas económicas [1].

Por otro lado, varios estudios [2-6], [8-12] han indicado que en la producción de biodiesel por vía enzimática, las enzimas son inhibidas por la presencia del alcohol. De manera que, es necesario evaluar el comportamiento dinámico del proceso con el fin de determinar si las plantas industriales productoras de este combustible son vulnerables a presentar problemas de operación de manera análoga como ocurre en las plantas de bioetanol.

## 2 JUSTIFICACIÓN

Hoy día, La producción comercial de biodiesel se realiza utilizando catalizadores ácidos o básicos. Sin embargo, estos catalizadores químicos generan dificultades en las etapas de purificación, específicamente en la recuperación del glicerol y del mismo catalizador.

Lo anterior, ha incentivado la producción de biodiesel por vía enzimática, ya que, el proceso presenta algunas ventajas. Algunos pasos son de importancia crucial cuando se utilizan catalizadores químicos, tales como, la neutralización del catalizador, la eliminación de jabones, purificación de productos y la desodorización; con la utilización de catalizadores enzimáticos estos pasos no son necesarios, además, los aceites crudos (sin necesidad de refinado) y grasas de desecho se pueden utilizar como sustratos. El proceso enzimático se lleva a cabo a una temperatura menor que el proceso con catalizador químico, lo cual, indica un menor consumo de energía; las enzimas pueden ser reutilizadas en procesos continuos de síntesis de biodiesel si su estabilidad operativa es suficientemente alta. Los catalizadores enzimáticos son biodegradables y no tóxicos a diferencia de los catalizadores químicos.

Desde el año 2008, Colombia inició la producción masiva de biodiesel en respuesta a las reglamentaciones políticas y ambientales. Actualmente, hay seis plantas industriales instaladas y funcionando en el país. Debido a las exigencias en cuanto a producción más limpia (P+L), los beneficios que ofrece el proceso por vía enzimática, es de esperarse que en un futuro no muy lejano exista la tendencia a producir el biodiesel por este método.

Es probable que las industrias colombianas existentes y aquellas en proyecto de



desarrollo adopten dicha tecnología. Por lo tanto, es necesario que el desarrollo del proceso sea bien estudiado con miras a su óptimo diseño y operación. Por esta razón, evaluar el comportamiento dinámico del proceso para identificar y predecir fenómenos de estabilidad puede ser de gran utilidad para definir condiciones de operación adecuadas y para establecer políticas de control y optimización.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el comportamiento dinámico del proceso continuo para la obtención de biodiesel por vía enzimática.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Proponer un modelo dinámico que describa el proceso de obtención de biodiesel por vía enzimática.
- Evaluar los perfiles de concentraciones de las especies (glicerol, alcohol, éster y glicerina) con respecto al tiempo para diferentes condiciones de operación, usando Matlab y/o Simulink.
- Establecer condiciones de operación en el arranque del reactor que garanticen el alcance de un estado estacionario estable de alto rendimiento del producto (biodiesel).

## **ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN**

Con esta investigación, se establecieron condiciones de operación del reactor (velocidad de dilución y concentración de aceite y alcohol en la alimentación), que garantizan el logro y mantenimiento de un estado estacionario estables con alta concentración de biodiesel. El trabajo indicó la existencia de un único estado estacionario, y con base en ello se seleccionaron las condiciones de operación más adecuadas que permitieran su alcance en un menor tiempo de estabilización del proceso.

El estudio realizado no reveló la presencia de multiplicidad de estados estables ni de fenómenos de bifurcación, lo cual sugiere la necesidad de realizar estudios experimentales de la dinámica del sistema para corroborar lo determinado, y formular modelos cinéticos más complejos.

## **4. MARCO DE REFERENCIA**

### **4.1 ESTADO DEL ARTE Y ANTECEDENTES**

La industria productora de bioetanol presenta diferentes problemas durante la operación de los reactores. Uno de ellos es la variación inesperada de la concentración del etanol a la salida del reactor, lo cual genera una caída drástica en la productividad del proceso. Los pequeños cambios en los parámetros de funcionamiento provocan fuertes caídas de la conversión y el rendimiento de la producción. Muchas veces, las industrias se ven obligadas a detener el proceso, con el objetivo de recuperar de nuevo el control. Estas situaciones se presentan porque la estabilidad de la región donde se opera el proceso es desconocida. Lo anterior, se asocia a la presencia de puntos de bifurcación. Por lo tanto, variaciones mínimas de algunos de los parámetros de operación puede causar en el proceso el cambio a otro estado estacionario de menor rendimiento, o en el peor de los casos, ningún estado estable se alcance. Sin la visualización de un panorama de la región de operación es casi imposible recuperar el estado estable inicial. Por esta razón, es muy importante conocer los parámetros de funcionamiento, los cuales, tienen una incidencia sobre la estabilidad del proceso, y se hace necesario determinar la forma en que lo afectan [1].

Hasta el momento se han hecho diferentes investigaciones, las cuales muestran que la producción de biodiesel por vía enzimática se ve afectada por el alcohol presente, a la vez, estas investigaciones han ayudado a establecer condiciones adecuadas de operación.

Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores, investigaron los efectos separados del aceite

de palma y las concentraciones de metanol en la velocidad de reacción, esto se hizo con el fin de proponer medidas adecuadas de operación y poner a prueba el modelo de cinética generada. La reacción tuvo lugar en n-hexano, y la lipasa usada fue *Mucor miehei*. Mientras se mantuvo constante la concentración de metanol en 300 mol/m<sup>3</sup>, se fue aumentando la concentración de aceite y la velocidad de reacción inicial aumento, sin embargo la velocidad de reacción disminuyó para concentraciones de aceite de palma mayor a 1250 mol/L. luego, se mantuvo constante la concentración de aceite en 1000 mol/m<sup>3</sup> y la velocidad inicial de reacción se redujo para concentraciones de metanol mayores a 3000mol/m<sup>3</sup>. Adoptaron un modelo cinético con mecanismo ping pong Bi Bi, que tiene en cuenta la inhibición por ambos reactivos (aceite y alcohol), y que reprodujo satisfactoriamente los datos experimentales, a continuación se muestra el modelo cinético utilizado por Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores:

$$r = \frac{V_{max}}{1 + \left(\frac{K_{ial}}{C_{al}}\right)\left(1 + \frac{C_a}{K_a}\right) + \left(\frac{K_{ia}}{C_a}\right)\left(1 + \frac{C_{al}}{K_{al}}\right)} \quad \text{Ec. (1)}$$

Dónde:

$V_{max}$ : Máxima velocidad inicial de la reacción,

$K_{ial}$ : Constante de inhibición para el alcohol,

$K_{ia}$ : Constante de inhibición para el sustrato,

$C_a$ : Concentración del aceite,

$C_{al}$ : Concentración del alcohol,

$K_a$ : Constante de disociación para el aceite, y

$K_{al}$ : Constante de disociación para el alcohol,

Como ya se ha mencionado, Las lipasas (enzimas) utilizadas para la producción de biodiesel, se ven afectadas por la presencia del alcohol, para minimizar este problema, Mahabubur Rahman y colaboradores han investigado la catálisis enzimática en dos pasos para la producción de biodiesel. En su investigación utilizaron la lipasa Novozym 435, metanol y aceite de palma, que es relativamente barato y se encuentra en una forma abundante. El proceso de catálisis enzimática en dos pasos arrojó un mayor rendimiento de biodiesel que en un solo paso [7].

En la Universidad Nacional de Colombia, se analizó la influencia del medio de reacción en la transesterificación de aceite con etanol para la producción de biodiesel por medio de una lipasa proveniente del hongo, *Candida rugosa* usando una aproximación cinética. Evaluaron dos parámetros del medio de reacción: la actividad de agua y el solvente utilizado. Esto lo hicieron modificando una aproximación conocida como TABEK (*Thermodynamic Activity Based Enzyme Kinetics*) [22]. Esta aproximación consiste en utilizar actividades termodinámicas en vez de concentraciones para los mecanismos de reacción, de tal manera que las fuerzas guías de la reacción no están dadas solo por la presencia de los reactivos y/o productos, sino también por las interacciones que ellos poseen. Posteriormente se planteó el mecanismo de acción de la transesterificación, que presentó las mismas deducciones de las ecuaciones para el modelo de Michaelis – Menten, que permitió resaltar las suposiciones más importantes al incluir las actividades termodinámicas, y a partir del mecanismo propuesto y estas suposiciones se presentó un modelo matemático de la cinética de reacción. Este

modelo fue acompañado de unas pruebas experimentales con diferentes actividades de agua con las que se hizo un ajuste de los parámetros del modelo que permitió una evaluación de su comportamiento con la actividad de agua [22]. Finalmente, el modelo y sus parámetros ajustados fueron utilizados para predecir el resultado de una corrida en isooctano y para comparar los resultados. El modelo describió bien los resultados cinéticos de la transesterificación del aceite con etanol en un medio de hexano. El modelo logró predecir el comportamiento en isooctano [22].

Shayane P. y colaboradores estudiaron la síntesis de biodiesel por vía enzimática con aceite de palma y girasol, el alcohol utilizado fue el etanol [16]. En este estudio, también se planteó un modelo matemático para la velocidad de reacción inicial, dicho modelo involucraba variables como: concentración molar del aceite y alcohol, velocidad máxima inicial de la reacción entre otras [16]. La enzima utilizada en la reacción fue una lipasa inmovilizada llamada lipozyme IM. El modelo fue exitoso en la reproducción de los datos para un reactor batch en el comienzo de la reacción, pero después de 2-3 horas el modelo de Michaelis – Menten mostró ser más adecuado para el ajuste de los resultados experimentales [16], la siguiente ecuación muestra el modelo utilizado por Shayane P. y colaboradores:

$$r_i = \frac{V_{max} \cdot [oil] \cdot [alc]}{K_{m_{oil}} \cdot [alc] \left(1 + \frac{[alc]}{K_i}\right) + K_{m_{alc}} [oil] + [oil][alc]} \quad Ec. (2)$$

Dónde:

$r_i$  = Velocidad inicial de reacción

[Oil] y [alc] = son las concentraciones molares de aceite y alcohol,.

$K_{m_{oil}}$  y  $K_{m_{alc}}$  = son las constantes que permanece para el aceite y el alcohol,.

$K_i$  = representa la constante de inhibición del alcohol.

$V_{max}$  = Velocidad máxima de la reacción

Por otro lado, se realizó una investigación sobre el efecto de dos diferentes alcoholes, metanol y 2-propanol, en la producción de biodiesel con aceite para freír. De los resultados obtenidos, se pudo concluir que la desactivación de la enzima inmovilizada es menor con respecto a la enzima libre. Sin embargo, el uso de metanol produce un efecto más fuerte de la desactivación de la enzima inmovilizada que el uso de 2-propanol. Esto se debe a que la enzima absorbe más rápidamente el metanol, produciendo un mayor efecto inhibitorio sobre la actividad de la misma. Por lo tanto, 2-propanol parece ser más apropiado para ser usado en la transesterificación de aceite para freír [8].

Una de las ventajas de producir biodiesel con catalizadores enzimáticos es que el aceite utilizado no necesariamente tiene que estar purificado, es decir, se puede utilizar aceites con impurezas. Esto ha estimulado el uso de otras fuentes de aceite como: aceite residual de frituras, cebo de animales entre otras.

De acuerdo a lo anterior, en un estudio se optimizó del proceso de obtención de biodiesel con enzimas, utilizando aceite de raps y aceite residual de frituras, el alcohol utilizado fue el metanol. La reacción fue catalizada por la enzima comercial lipasa de *Candida antarctica* inmovilizada en resina de acrílico (Novozym 435) [20]. En una primera etapa se desarrolló una matriz superficie respuesta con las variables: razón metanol/aceite (mol/mol); dosis de lipasa (% p/p de Novozym



435), temperatura y el contenido de aceite residual de frituras en la mezcla con aceite de raps (% p/p). Con los resultados que obtuvieron generaron un modelo, el cual predijo rendimientos de hasta el 100% de biodiesel en 12 horas de reacción utilizando un 100% de aceite residual de frituras [20]. De acuerdo al modelo, la adición de aceite residual incremento el rendimiento del biodiesel, lo cual pudo estar asociado a su mayor contenido de monoglicéridos, diglicéridos y ácidos grasos libres (en comparación al aceite de raps).

Posteriormente, utilizaron solo aceite residual como materia prima, realizaron una segunda etapa para optimizar el proceso eliminado agua de la reacción, a través del uso de tamices moleculares de tamaño de poro de 3 Å [20]. La adición de los tamices moleculares generó un medio anhidro que evitó las reacciones paralelas de hidrólisis y esterificación, llevando a cabo la producción de biodiesel principalmente a través de la transesterificación de triglicéridos. Este proceso en medio anhidro permitió disminuir la acidez del producto e incrementar el rendimiento de la reacción [20].

Fernando L.P. y colaboradores utilizaron el mismo modelo cinético (ecuación 2) que Shayane y colaboradores, para describir la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de girasol con etanol, catalizada por la lipasa Novozym 435. Las constantes cinéticas se ajustaron a los datos experimentales, y el modelo resultó ser consistente con el mecanismo propuesto para un reactor batch. Pero, Fernando L.P. y colaboradores también investigaron el uso de un reactor semicontinuo. Los resultados del modelo para un reactor semicontinuo con la adición continua de etanol y con las mismas condiciones iniciales como en el modo por lotes mostraron mejores resultado en la conversión [2].

$$V_i = \frac{V_m \cdot [oil] \cdot [alc]}{Km_{oil} \cdot [alc] \left(1 + \frac{[alc]}{K_i}\right) + Km_{alc} [oil] + [oil][alc]} \quad Ec. (2)$$

## 4.2 MARCO TEÓRICO

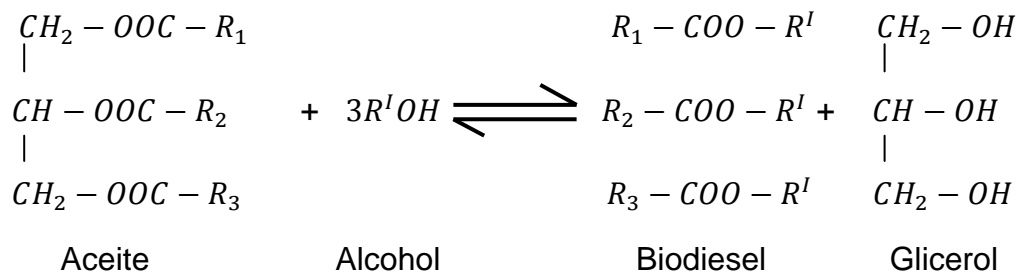
### 4.2.1 Generalidades

La necesidad de independencia de los combustibles fósiles y la degradación del medio ambiente debido a las emisiones de gas, y a los derrames de petróleo han impulsado el uso de combustibles alternativos. El biodiesel es un combustible renovable y biodegradable, cuyo empleo, en comparación con el uso de combustibles fósiles, trae consigo algunos beneficios ambientales, tales como menos contaminación del aire, el agua y el suelo, y menor riesgo para la salud [2,4],[8,7],[16].

El aceite utilizado para la producción de biodiesel puede ser obtenido de plantas tales como la soja, la palma, el girasol, el algodón, el maíz, el coco, el cacahuate, la canola, entre otros. También, se puede utilizar la grasa de diferentes animales (sebo de vaca, grasa del cerdo), algas y los residuos de grasas (grasa de las frituras) [2-6],[8-12],[15,16].

Químicamente el biodiesel contiene esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de la acción de la alimentación renovables como aceites vegetales y grasa animales. Es producido por la reacción de transesterificación, que consiste en hacer reaccionar el aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador [11].

Figura 1. Esquema de la transesterificación de triglicéridos con el alcohol.  $R_1, R_2, R_3, R^I$  son las cadenas de ácidos grasos.



Fuente: Fernando y colaboradores [2].

Los aceites vegetales suelen contener ácidos grasos libres, fosfolípidos, esteroides, agua y otras impurezas, por lo cual, el aceite no se puede utilizar de manera directa como combustible. Para superar esto al aceite se le hace una modificación química, de transesterificación, pirolisis y emulsificación. Entre éstos, la transesterificación es el paso clave e importante sobre todo para producir el combustible más limpio y ambientalmente seguro de los aceites vegetales [11].

#### 4.2.2 Los procesos para la producción de biodiesel

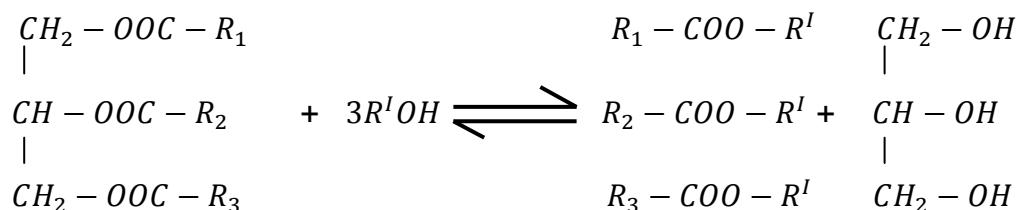
Existen diversos procesos para la producción de biodiesel, de los cuales unos son más aceptados industrialmente. La transesterificación es el proceso más utilizado para la producción mundial de biodiesel, a continuación se describen los principales procesos para la producción de biodiesel [21].

**4.2.2.1 La transesterificación:** La transesterificación es un término general que

se utiliza para designar a las reacciones orgánicas en las cuales se produce un intercambio o sustitución del grupo acilo o alquilo de un éster. Si un éster interactúa con un alcohol para sustituir su grupo alquilo por el del alcohol, la reacción se denomina alcoholólisis. Si el éster reacciona con un ácido carboxílico para sustituir su grupo acilo por el del ácido se conoce como acidólisis y si existe un intercambio entre los grupos acilo y alquilo de dos esteres diferente, la reacción se define como interesterificación [23].

La reacción de alcoholólisis se presenta en la Figura 1: [11].

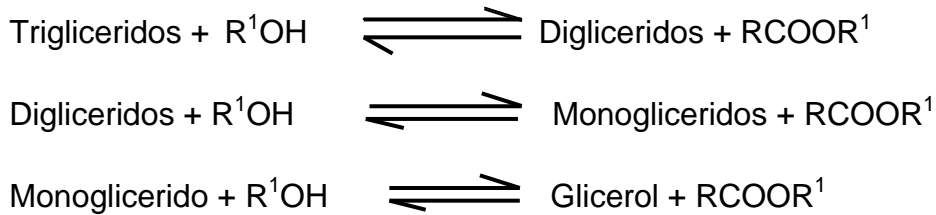
**Figura 1. Esquema de la transesterificación de triglicéridos con el alcohol. R1, R2, R3, R' son las cadenas de ácidos grasos [2].**



Fuente: Fernando y colaboradores [2].

La alcoholólisis de los triglicéridos produce alquil esteres de ácidos grasos y glicerol. La capa de glicerol se establece en la parte inferior del recipiente de reacción. Los digliceridos y los monogliceridos son los intermedios en este proceso. El mecanismo de la alcoholólisis se presenta en la siguiente figura [11].

Figura 2. Ecuación general de la alcoholólisis de triglicéridos.



Fuente: Meher y colaboradores [11].

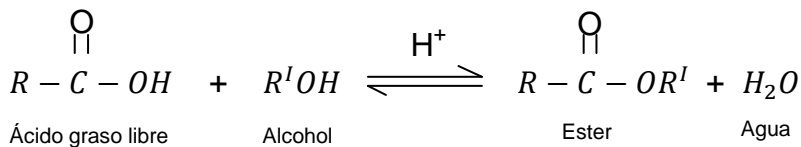
El proceso de alcoholólisis se puede ver afectado por el modo de la condición de la reacción: la relación molar alcohol/aceite, el tipo de alcohol y la cantidad del catalizador, el tiempo de reacción, la temperatura y la pureza de los reactivos [7],[11].

**4.2.2.2 Micro emulsiones:** Son sistemas que consisten en agua, solvente orgánico y anfífilicos (posee una estructura molecular que tiene como principal característica que parte de la cadena no es soluble en agua y posee un grupo que si es soluble) que constituye una solución líquida monofásica óptimamente isotrópica y termodinámicamente estable. El objetivo de utilizar las micro emulsiones es el de reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales mediante solventes tan simples como alcohol [20],[21].

**4.2.2.3 Craqueo térmico (pirolisis):** Es la conversión de una sustancia en otra mediante la adición de calor, en algunas ocasiones se puede utilizar un catalizador con el fin de romper los enlaces químicos y producir moléculas más pequeñas. La pirolisis de aceite y grasas ha sido ampliamente investigada, sin embargo los equipos que requiere este proceso son extremadamente costosos y tiene rendimiento de procesamientos muy bajos. Además, si bien los productos son químicamente similares al combustible diesel, este proceso remueve el oxígeno, por lo que se pierde la ventaja de obtener un combustible oxigenado [21],[17].

**4.2.2.4 Esterificación:** Es una reacción de condensación en la cual se forman los esterés. Esta requiere dos reactantes; ácidos carboxílicos (ácido grasos libres) y alcoholes. Las reacciones de esterificación se hacen en presencia de un catalizador ácido como sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, entre otros. La ecuación de la esterificación se muestra en la Figura 3. [21],[23],[24].

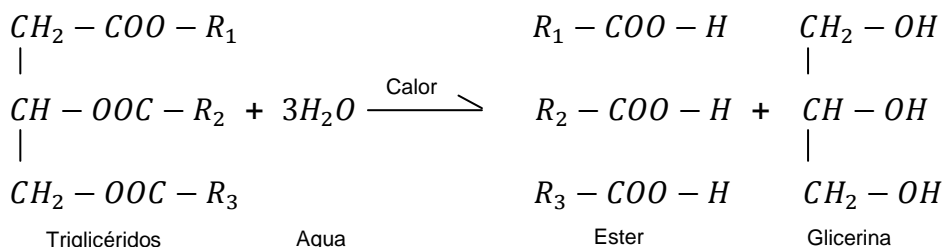
**Figura 3. Reacción de esterificación.**



**Fuente: Adrián y colaboradores [21].**

**4.2.2.5 Hidrólisis:** la hidrólisis de lípidos forma un sistema heterogéneo de dos fase líquidas. La fase acuosa consiste de agua y glicerina; y la fase lipídica homogénea consiste ácido graso y glicéridos. La hidrólisis de glicéridos se lleva a cabo en la fase lipídica en varias etapas mediante glicéridos parciales (diglicéridos y mono-glicéridos). Si se utiliza un catalizador ácido, la velocidad de reacción se incrementa considerablemente [10],[13],[21],[23].

**Figura 4. Reacción de hidrólisis.**



**Fuente: Adrián y colaboradores**

**4.2.2.6 Biocatálisis:** los biocatalizadores utilizados normalmente son las lipasas, las cuales deben ser mantenidas a unas condiciones adecuadas con el fin de mantener su actividad catalítica. El principal problema de este proceso para su aplicación comercial, es que los tiempos de producción son muy superiores comparados con los catalizadores alcalinos [21],[22],[23].

**4.2.2.7 Metanol supercrítico:** Este método realiza la reacción de transesterificación de los ácidos grasos sin la presencia de un catalizador, para lo cual lleva el metanol a un estado superior a su punto crítico. El estudio de este método es bastante reciente, pero ha mostrado conversiones de biodiesel superiores al 95% en 4 min. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 350°C, una presión de 30 Mpa y una razón de 42:1 de metanol/aceite [21].

#### **4.2.3 Catalizadores usados para la Producción de Biodiesel**

El objetivo del uso de diferentes catalizadores es mejorar las condiciones del proceso y superar algunas dificultades en la reacción. Los catalizadores usados pueden ser ácidos o básicos homogéneos o heterogéneos o enzimáticos [24].

**4.2.3.1 Catalizadores ácidos homogéneos:** Se utilizan sustancias como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  o  $RSO_3$ . Permite la esterificación de los ácidos grasos libres y la no formación de jabones, sin embargo presenta velocidad de reacción baja, necesita alcohol en exceso y condiciones de presión y temperatura altas [13],[16],[23],[24].

**4.2.3.2 Catalizadores ácidos heterogéneos:** se utilizan sustancias como Zeolitas, resinas sulfónicas,  $SO_4/ZrO_2$ ,  $WO_3/ZrO_2$ , se tiene la ventaja de la reutilización del catalizador, su uso en procesos continuos, no permite la formación de jabones y permite una purificación sencilla del biodiesel, sin embargo presenta problemas de difusividad de los reactantes en la superficie del catalizador [12],[16],[24].

**4.2.3.3 Catalizadores básicos heterogéneos:** se utilizan MgO, CaO, Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tiene como ventaja que puede ser reutilizado, sin embargo requiere alta presión y temperatura, son sensibles al agua y ácidos grasos libres, ya que reaccionan para producir jabón [22],[23],[24].

**4.2.3.4 Catalizadores básicos homogéneos:** se suelen utilizar a escala comercial (KOH, NaOH, CH<sub>3</sub>ONa), ya que actúan mucho más rápido y permite operar en condiciones más moderadas, son sensible al agua y ácidos grasos libres [21],[23],[24].

**4.2.3.5 Catalizadores enzimáticos:** Las enzimas más comúnmente utilizadas son la enzima comercial *Novozym-435*, y lipasas del tipo de *Burkholderia cepacia*, *Candida antarctica*, *P. fluorescens*, *Mucor miehei*.

Las lipasas conocidas como éster de glicerol hidrolasas, pertenecen a la clase de la enzima hidrolasa y se emplearon para la hidrolisis de enlaces esteres. Son producidas por microorganismos como hongos y bacterias, por animales y plantas [5],[13].

Las lipasas poseen un alto potencial para la hidrolisis, glicerolisis y alcoholisis de grasas y aceites, debido a su alta especificidad de sustrato y estereoespecificidad. El uso de enzimas evita las altas temperaturas, lo que conduce a la no degradación térmica de los productos, y así se evita la formación de malos sabores, olores y pigmentos, y con esto se ahorra la necesidad de purificar y refinar los productos [2],[19],[13].

Este proceso se lleva a cabo normalmente a condiciones de temperatura muy suave. También, el proceso catalizado por lipasa tiene la ventaja de separar fácilmente el biodiesel del subproducto glicerol, no requiere neutralizar el aceite, es decir, tolera la presencia de ácidos grasos libres y además lo convierte en



biodiesel, no se requiere desodorizar, aun con pequeños exceso de alcohol se puede alcanzar altos rendimientos, las lipasas se pueden aplicar a todo tipo de aceite crudos, de fritura, grasas animales, acepta varios alcoholes para la alcoholisis, algunas concentraciones pequeñas de agua como las que se esperaría encontrar en los aceites crudos mejora la productividad de biodiesel, entre otras. En la siguiente tabla se muestra una pequeña revisión de algunas características de las reacciones catalizadas por lipasas [22].

**Tabla 1. Características de reacciones catalizadas por lipasa.**

<b>Alcohol</b>	<b>Grasas o aceites</b>	<b>Lipasa</b>	<b>Medio de reacción</b>	<b>Tiempo de reacción</b>	<b>Conversión</b>
<b>Metanol</b>	Diferentes aceites	<i>Candida antártica</i> <i>T. lanuginosus</i>	Diferentes solventes	24h	Diferentes rangos, entre 5 y 90%
	Aceite de soya	<i>Rhizomucor miehei</i>	Libre de solvente	Hasta 8h	Hasta 75%
	Aceite de oliva Trioleína	<i>C. antártica</i>	Libre de solvente Hexano	24h	Hasta el 100%
	Aceite de semilla de colza	<i>Thermomyces lanuginosus</i>	ter-Butanol	25h	70%
	Aceite de soya	<i>C. rugosa</i> <i>P. camembertii</i> <i>P. roqueforti</i>	Libre de solvente	300min	80%
	Aceite de palma	<i>Mucor miehei</i>	Hexano	No especificado	No especificado
<b>Etanol</b>	Trioleína	<i>Candida antártica</i> <i>Rhizomucor miehei</i> <i>B. cepacia</i> <i>T. lanuginosus</i>	Emulsión con agua	250min	>95%
	Aceite rico en insaturaciones	<i>Mucor miehei</i> <i>Rhizopus oryzae</i>	MTBE	No especificado	Aprox. 80%
	Aceite de girasol	<i>Mucor miehei</i>	Libre de solvente	7h	80%
<b>Propanol</b>	Trioleína Aceite de alazor	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Libre de solvente	25h	Mayor a 90%
<b>Butanol</b>	Aceite de girasol enriquecido en oleico	<i>Rhizomucor miehei</i>	Hexano	Hasta 50h	80%
<b>Diferente alcoholes</b>	Trioleína	<i>C. antártica</i> <i>R. miehei</i> <i>P. Cepacia</i>	Libre de solvente	Variable entre 8-25h	100%

Fuente: Oscar Darío Hernández Parra [22].

Sus preparaciones comerciales son en su mayoría de origen microbiano, debido a los bajos costos de producción y de fácil modificación de las propiedades. Las Lipasas tanto extracelulares como intracelulares se han estudiado para la síntesis de biodiesel, pero la mayoría de las investigaciones se han realizado mediante el uso de preparados comerciales de las lipasas extracelulares [5],[15].

Al ocurrir la reacción de transesterificación catalizada con enzimas la fase inferior (glicerol) se separa de la fase superior (biocombustibles), y la desodorización ni la neutralización del producto es necesario. A su vez, disminuye la duración del lote. Un pequeño exceso de alcohol proporciona un alto rendimiento de la síntesis de biodiesel y el biocatalizador se puede utilizar varias veces (sobre todo la lipasa inmovilizada). También, la producción enzimática de biodiesel continua se ha propuesto [5],[13],[14].

Para lograr la viabilidad económica de la producción de biodiesel con enzimas, se debe hacer elección de la materia prima adecuada y la preparación de la lipasa. Por lo tanto la lipasa puede ser modificada para mejorar la estabilidad y la eficiencia catalítica. Estos pasos son seguidos por la selección de disolventes orgánicos, la relación molar de sustratos, temperatura, actividad de agua, el pH del microambiente de la enzima y la más alta concentración de glicerol admisible en productos de la reacción [5],[6],[8],[13].

El rendimiento global de la reacción catalizada por la enzima depende de la interacción entre la velocidad de reacción y la velocidad de desnaturalización de la enzima. La mayor cantidad permisible de alcohol añadido a la reacción de transesterificación depende de la resistencia de la enzima a la concentración del alcohol y agua. La presencia simultánea de metanol y agua puede acelerar la

desnaturalización de la enzima, sin embargo, los sistemas que contienen etanol, propanol, isopropanol, butanol e isobutanol la presencia de pequeñas cantidades de agua es necesaria [4],[5],[9]. En la siguiente tabla se muestra las condiciones de reacción para diferentes tipos de catalizadores en la reacción de alcoholisis.

**Tabla 2. Condiciones de reacción para para diferentes tipos de catalizadores en la reacción de alcoholisis.**

<b>Catalizador</b>	<b>Alcalino</b>	<b>Enzimático</b>	<b>Ácido</b>
<b>Condiciones</b>			
<b>Temperatura de reacción °C</b>	60-70	30-40	55-80
<b>Ácidos grasos libres en la materia prima</b>	Saponificación	Esteres	Esteres
<b>Agua en la materia prima</b>	Interfiere con la reacción	No afecta	No afecta
<b>Conversión a ésteres</b>	Normal	Alta	Alta
<b>Recuperación de glicerol</b>	Difícil	Fácil	Difícil
<b>Recuperación ésteres</b>	Varios lavados	No es necesario	Varios lavados
<b>Precio del catalizador</b>	Bajo	Alto	Bajo
<b>Tiempo de reacción</b>	1h	Alto	20h

Fuente: Annie Alexandra Cerón Sánchez [24].

#### **4.2.5 producción de biodiesel en Colombia**

A Colombia le interesa la utilización del biodiesel fundamentalmente por tres aspectos [18]:

- Disminución de la dependencia energética, la cual surge de las compras de diesel que hace a otros países, requiriendo con ello una salida de divisas importante para el país.
- Desarrollo del campo colombiano, el uso de biodiesel derivado de aceites vegetales no solo permite la sostenibilidad del empleo ya creado por las siembras realizadas en los últimos cinco años, sino que adicional a ello el requerimiento de nuevas áreas sembradas requerirá de mano de obra adicional, permitiendo un mayor número de empleos en el campo.
- Mejoría ambiental, el biodiesel tiene un impacto positivo al medio ambiente por ser un producto renovable, biodegradable y por tener menores emisiones de gases efecto invernadero en comparación con el combustible diesel.

La principal materia prima en Colombia para la producción de biodiesel es el aceite de palma, proveniente del cultivo de la palma de aceite. Colombia es el quinto productor de aceite de palma en el mundo y el primero en América Latina y su producción corresponde a un poco más del 85% del total de aceites y grasas vegetales producidos en nuestro país [18]. En la Costa Atlántica, el uso de mezclas de biodiesel de palma con diesel fósil comenzó a partir del último trimestre del año 2007 y, en el resto del país inicio durante el primer trimestre del año 2008. El programa de biodiesel inicio con una mezcla B5, es decir 95% del diesel (conocido como ACPM) y 5% biodiesel de palma [18], en la siguiente tabla se muestra las plantas productoras de biodiesel en Colombia.

**Tabla 3. Plantas en Funcionamiento Productoras de biodiesel en Colombia.**

Región	Empresa	Capacidad (Lt/día)	Área sembrada (ha)	Empleos directos	Empleos indirectos	Fecha entrada en operación
Norte, Codazzi	Oleoflores	169.000	15.555	2.222	4.444	Enero 2008
Norte, Santa Marta	Odín Energy	121.000	8.000	1.142	2.284	Junio 2008
Norte, Santa Marta	Biocombustibles Sostenibles del Caribe	337.000	22.222	3.174	6.348	Marzo 2009
Oriental, Facatativa	Bio D	337.000	22.222	3.174	6.384	Febrero 2009
Central, B/bermeja	Ecodiesel de Colombia	337.000	22.222	3.174	6.384	Junio 2010
Oriental, San Carlos de Guarda, Meta	Aceites Manuelita	337.000	22.222	3.174	6.348	Julio 2009
Total		1.638.000	112.443	16.060	32.120	

Fuente: Ministerio de Minas y Energía - República de Colombia [25].

En el año 2005 el Instituto Colombiano del Petróleo y Cenipalma caracterizaron el biodiesel de palma y diferentes mezclas de diesel (ACPM) con biodiesel de palma, los resultados indican que tanto el biodiesel puro como las mezclas con el diesel

cumplen con las especificaciones de calidad establecidas en Colombia [18].

En el año 2006, se realizaron pruebas en motores estacionarios y en vehículos con el biodiesel de palma puro y las mezclas diesel –biodiesel de palma. Los resultados obtenidos muestran que el biodiesel de palma no afecta de forma significativa el comportamiento del motor y tiene un efecto positivo notorio en la disminución de las emisiones de gases tales como material particulado, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en comparación con los combustibles fósiles tradicionales [18].

A través de la Ley 939/04, el Congreso de la República dispuso la utilización de biocombustibles mezclados con combustible diesel. A partir de allí el Gobierno Nacional ha expedido una serie de normas relacionadas con la calidad del biocombustible (Resolución 180782), con su precio (Resolución 181780 y 120812), y con la posibilidad de que las plantas productoras de biocombustibles puedan acceder al régimen franco, entre otras [18].

Igualmente, existe la Norma Técnica de Calidad NTC 5444 que define los parámetros técnicos que debe cumplir el biocombustible para uso en motores diesel [18].

## **5 METODOLOGÍA**

### **5.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN**

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, se llevó a cabo una investigación cualitativa-experimental, en la cual se simuló el proceso en Matlab, y se evaluó el comportamiento dinámico del sistema para diferentes valores de las condiciones de operación, lo que permitió establecer las condiciones adecuadas para el desarrollo del proceso. Los parámetros de operación analizados fueron la concentración de alimentación del aceite, la relación alcohol/aceite y la velocidad de dilución. Este trabajo se realizó en las salas de informática de la Universidad de Cartagena y duró aproximadamente 10 meses comprendidos entre el año 2011 y 2012.

### **5.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.**

#### **5.2.1 Fuentes de información primaria.**

Las fuentes primarias de información de este proyecto son los datos obtenidos por las simulaciones realizadas con el programa Matlab cuyos resultados y su análisis permitieron concluir acerca del comportamiento del sistema y las condiciones de operación más apropiadas.



### **5.2.2 Fuentes de información secundaria.**

Las fuentes secundarias de este proyecto son suministradas por artículos científicos recopilados de diferentes bases de datos como Science Direct y Search Ebcos. Los principales son los publicados por Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores [19], del cual fue que suministro el modelo cinético escogido, igualmente se utilizaron otros artículos como soporte [1-25], que suministraron datos experimentales, modelos cinéticos adicionales e información importante sobre la producción de biodiesel con enzimas.

### **5.3 VARIABLES**

En este trabajo fue analizado el efecto de parámetros de operación sobre el comportamiento dinámico del proceso en la reacción de transesterificación para la obtención del biodiesel.

### 5.3.1 Operacionalización de las variables.

Tabla 4. Variables de la simulación del proceso

Tipo de Variables	Variable	Definición	Unidades
<b>Dependientes</b>	Concentración final de biodiesel	Cantidad de éster por litro de solución	mol/litro
	Concentración final de glicerol	Cantidad de glicerol por litro de solución	mol/litro
	Concentración final de alcohol	Cantidad de alcohol por litro de solución	mol/litro
	Concentración final de aceite	Cantidad de aceite por litro de solución	mol/litro
<b>Independientes</b>	Concentración de aceite en la alimentación	Cantidad de triglicéridos por litro de solución	mol/litro
	Relación de alimentación o Concentración de alcohol	Cantidad de alcohol por litro de solución	mol/litro
	Velocidad de dilución	Relación entre el caudal de alimentación y el volumen de reacción	1/h
<b>Constantes</b>	Temperatura	Contenido de la energía interna de las moléculas	K
	Presión	Fuerza aplicada a un área determinada	Atm

Fuente: El autor

## 5.4 PROCEDIMIENTO

El procedimiento llevado a cabo, en este trabajo se basó en la búsqueda de información, interpretación, modelamiento y simulación del proceso de producción de biodiesel por vía enzimática.

### 5.4.1 Selección del modelo cinético.

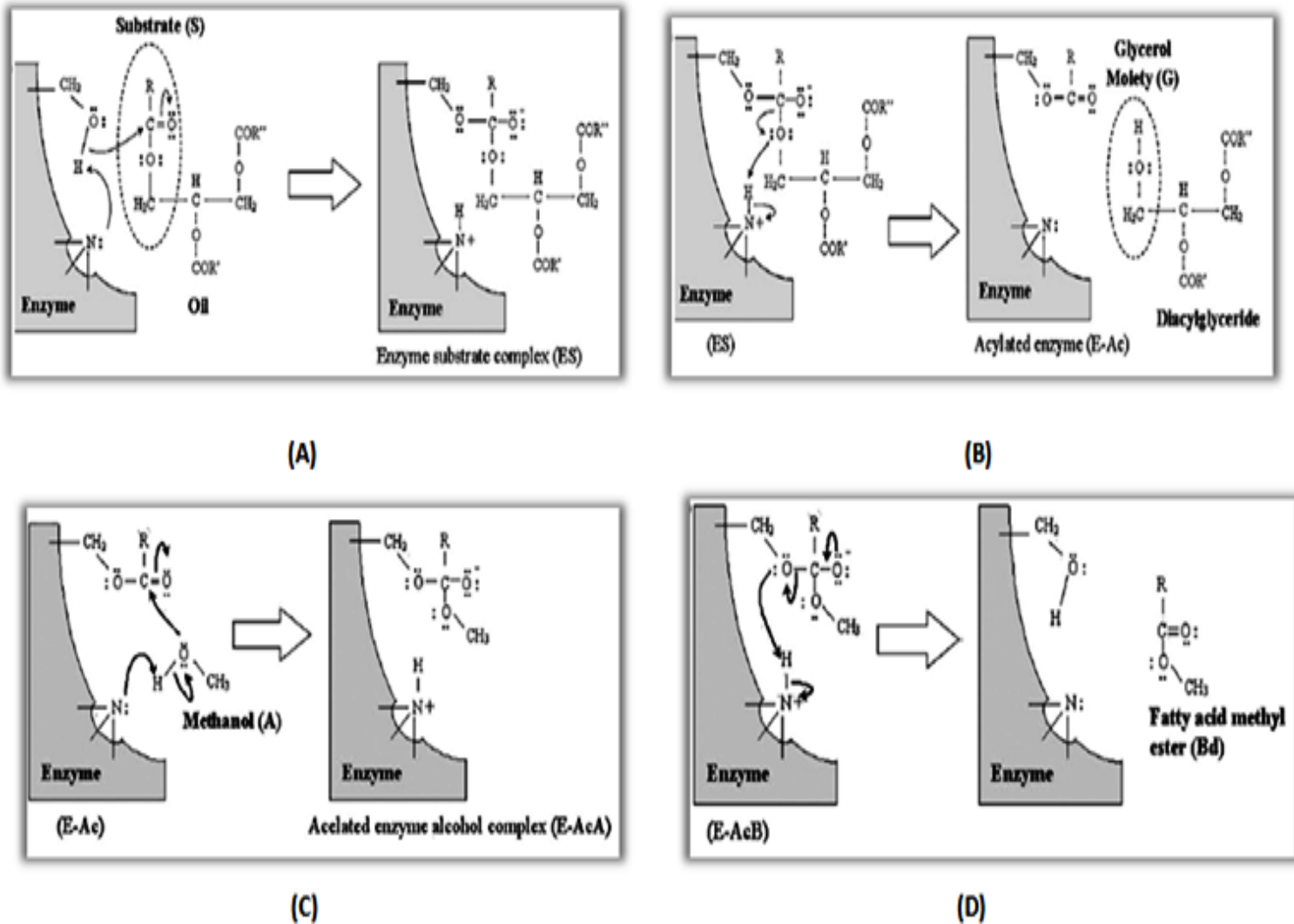
Se hizo una revisión del artículo de Shayane P y colaboradores [16]; en este se encontró la formulación de un modelo basado en el mecanismo ping pong Bi-Bi, que incluye el efecto inhibitorio del alcohol sobre la enzima (Ver Ecuación 2), por lo cual es más tentativo su uso para modelar la dinámica del sistema.

El modelo con sus parámetros se simuló en Matlab, y se llegó a la conclusión que no era apropiado para el estudio del sistema a escala industrial. Los resultados de las simulaciones indicaban que a bajos volúmenes, del orden de mililitros, los perfiles de concentración en el tiempo mostraban un comportamiento típico; sin embargo, para volúmenes del orden de 1 m<sup>3</sup> o mayores no había consumo del aceite ni siquiera en un tiempo de 100 horas.

Luego, se hizo una revisión del artículo de Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores [19], donde se encontró el modelo descrito en la Ecuación 1.

Este modelo, a diferencia del anterior, describe la velocidad de reacción de la transesterificación de triglicéridos con lipasa teniendo en cuenta no solo la inhibición de la enzima por el alcohol, sino también la inhibición por el aceite (parámetros  $K_{ial}$  y  $K_{ia}$ , respectivamente). El mecanismo sobre el cual se fundamenta este modelo se muestra en la Figura 5., y se describe a continuación.

Figura 5. Mecanismo de la producción de biodiesel. S (sustrato), E (enzima), A (alcohol) E-Ac (enzima acilada), E-AcA (complejo alcohol-enzima acilada).



Fuente: Sulaiman y colaboradores [19].

- A) Muestra la adición nucleofílica para formar el complejo enzima sustrato, donde el nucleófilo es el oxígeno del grupo O-H en la enzima [19].
- B) El protón se transfiere desde el ácido conjugado de la amina al átomo de

oxígeno alquilo del sustrato, y se forma la mitad del glicerol [19].

- C) El átomo de oxígeno de una molécula de metanol se añade al átomo de carbono del CO de la enzima intermedia para formar el complejo enzima-alcohol [19].
- D) El átomo de oxígeno del complejo enzima es eliminado y un protón se transfiere desde el ácido conjugado de la amina, resultando en éster metílico de ácidos grasos, es decir, el biodiesel [19].

Estas etapas representan un mecanismo ping pong Bi Bi, lo que concuerda con la mayoría de los estudios cinéticos de la esterificación de ácidos grasos de cadena larga catalizada por lipasa [19].

Según, Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores, este modelo es aplicable para las concentraciones de aceite, alcohol y enzima en la región de homogeneidad, y podría usarse para predecir condiciones de funcionamiento óptimas. Este modelo cinético no es monótono, por lo que tiene importantes implicaciones sobre el diseño óptimo, ya que en condiciones específicas, las cinéticas no-monótonas pueden dar lugar a un comportamiento de bifurcación complejo cuando se aplica en un proceso continuo, el más simple es la multiplicidad de estados estables [19].

Sin embargo, en el trabajo experimental desarrollado por el autor, la actividad de la enzima fue elegida lo suficientemente baja para asegurar una velocidad de reacción lenta, con el fin de determinar de manera más exacta la velocidad inicial de reacción. Por esta razón, se descartó el uso de los parámetros reportados en esta publicación.

Debido a lo anterior, se decidió tomar los datos experimentales reportados por Shayane P. y colaboradores, y ajustarlos al modelo cinético propuesto por

Sulaiman Al-Zuhair y colaboradores.

Finalmente, se hizo un balance de masa en estado no estacionario para cada una de las especies involucradas en la reacción de transesterificación para un reactor CSTR, obteniéndose las ecuaciones diferenciales, que junto al modelo cinético, fueron utilizadas para simular el proceso en Matlab.

#### **5.4.2 Evaluación de los perfiles de concentración.**

Mediante la simulación del proceso en Matlab, se determinaron los perfiles de concentración en el tiempo de las especies involucradas en la producción de biodiesel. Los resultados fueron apropiados para un volumen de CSTR industrial. Se tomaron aproximadamente 400 datos para el análisis y construcción de las graficas.

Luego, se variaron la concentración de aceite de alimentación ( $C_{af}$ ), y, la concentración de alcohol en la alimentación respecto a la el aceite (relación de alimentación de etanol,  $\Theta$ ), y la velocidad de dilución ( $D$ ), para ver el efecto de estos tres parámetros sobre el sobre el comportamiento dinámico del sistema.

El intervalo de variación para  $D$  fue determinado asumiendo un volumen de operación industrial de  $10\text{m}^3$ , es decir, 10000 litros y tomando velocidades de flujo volumétricas entre 0.1 y  $1\text{ m}^3/\text{h}$ , dando como resultado velocidades de dilución ente  $0.01$  y  $0.1\text{ h}^{-1}$ .

El rango de variación de la concentración de aceite y alcohol, se analizó a partir del modelo cinético, explorando la región donde se presenta la máxima velocidad de reacción, Se partió de una concentración de aceite de  $100\text{ mol/litro}$ , y se

abarcó la región donde se presenta inhibición por alcohol.

#### **5.4.3 Establecer condiciones adecuadas de operación.**

Teniendo el intervalo de variación de  $D$ , la concentración de aceite y la concentración de alcohol, se llevaron a cabo las simulaciones a diferentes condiciones. Se obtuvieron perfiles de concentración en el tiempo, de las concentraciones finales de aceite y alcohol, y las concentraciones de los productos (glicerol y biodiesel). También se construyeron diagramas de fase, que permitían ver el alcance del estado estacionario para diferentes condiciones de arranque del proceso. Los valores de concentración para cada especie en el estado estacionario fueron leídos y almacenados en Excel, para su posterior comparación y análisis. En los resultados se presentan las gráficas que revelaron la información más importante para establecer las condiciones adecuadas de operación.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS PARA EL MODELO CINÉTICO

Se investigó la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, utilizando alcohol y una enzima como catalizador, en un reactor continuo. El modelamiento cinético del proceso se basó en el mecanismo enzimático ping pong Bi Bi.

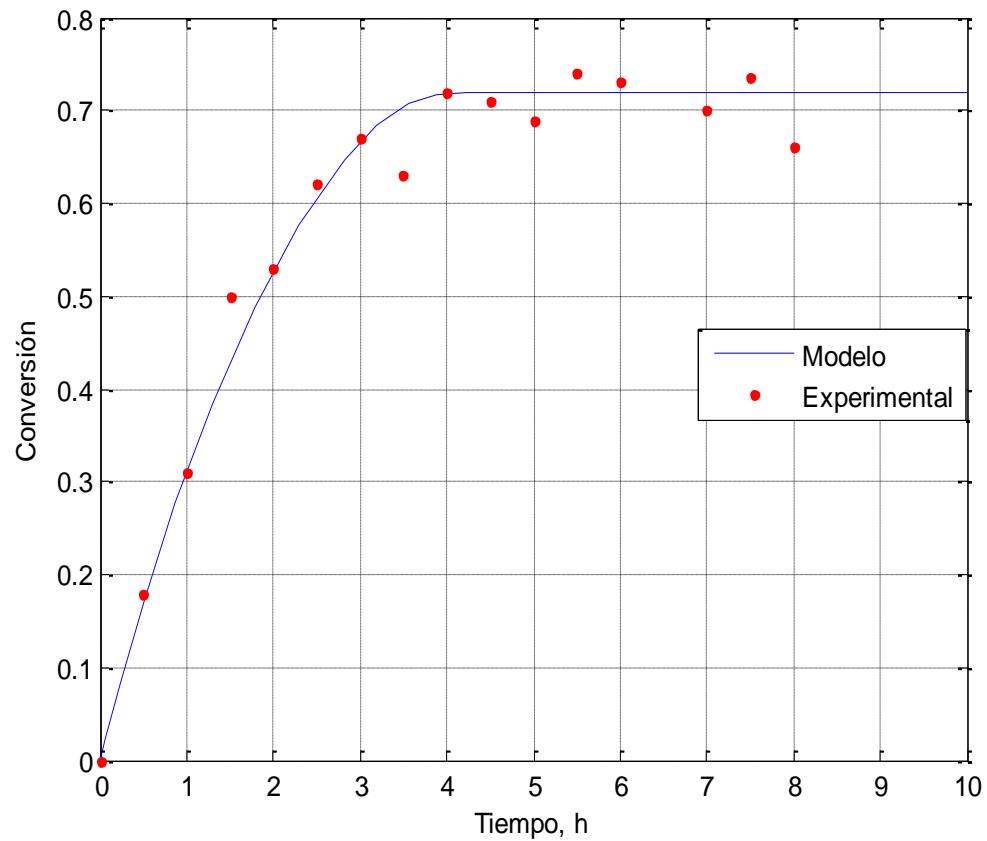
El modelo ajustó los datos experimentales para la velocidad de producción de biodiesel en un proceso batch, y, como la teoría lo indica, la expresión determinada es válida para cualquier otro tipo de reactor, por lo tanto se usó para el CSTR analizado.

Para la obtención de los parámetros del modelo cinético, se aplicó la metodología de regresión no lineal múltiple con el software polymath. El coeficiente de correlación para el modelo,  $R^2$ , fue de 0.8166287. Sin embargo, se desarrolló un programa en Matlab para graficar los puntos experimentalmente de conversión vs. Tiempo, junto con la curva predicha por el modelo, y se realizó un afinamiento de los parámetros hasta que se observó un mejor ajuste de los datos



experimentales. En la Figura 6 se presenta la gráfica final que se obtuvo durante el ajuste satisfactorio de los puntos experimentales, y en la tabla 5 se resume el modelo aplicado y sus respectivos parámetros.

**Figura 6. Ajuste obtenido del modelo cinético a los datos experimentales**



**Fuente: el autor**

La figura anterior muestra los puntos experimentales junto con la curva del modelo cinético después de haber hecho el afinamiento de los parámetros, para un mayor

ajuste de la curva a los datos experimentales.

Tabla 5. Valor de los parámetros del modelo para determinar la velocidad de producción de biodiesel.

Parámetros	Valor	Unidades
Velocidad máxima, $V_{max}$	3	$\frac{mol}{l.h}$
Constante de disociación del aceite, $K_a$	15	$\frac{mol}{l}$
Constante de disociación del alcohol, $K_{al}$	8	$\frac{mol}{l}$
Constante de inhibición del aceite, $K_{ia}$	2	$\frac{mol}{l}$
Constante de inhibición del alcohol, $K_{ial}$	0.6	$\frac{mol}{l}$
$r_c = \frac{V_{max}}{1 + \left(\frac{K_{ial}}{C_{al}}\right) \left(1 + \frac{C_a}{K_a}\right) + \left(\frac{K_{ia}}{C_a}\right) \left(1 + \frac{C_{al}}{K_{al}}\right)}$		

Fuente: El autor.

En la Tabla 6, se presentan los parámetros hallados en este estudio con los reportados por otros autores para diferentes modelos.

**Tabla 6. Comparación de los parámetros encontrados con los hallados por otros autores**

<b>Velocidad máxima [mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]</b>	<b>Constante de disociación del aceite [mol.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Constante de disociación del alcohol [mol.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Constante de inhibición del aceite [mol.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Constante de inhibición del alcohol [mol.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Referencia</b>
3	15	8	2	0.6	Este estudio
1.119 $\frac{mol}{L.h.gcat}$ gcat=gramo del catalizador	0.16	0.95x10 <sup>-4</sup>	-	1.2	[16]
5.899	0.219	0.257	-	0.025	[16]
0.7032	3030	3060	1.05	6.55	[26]
0.36	0.044	0.061	-	0.107	[27]

Fuente: El autor.

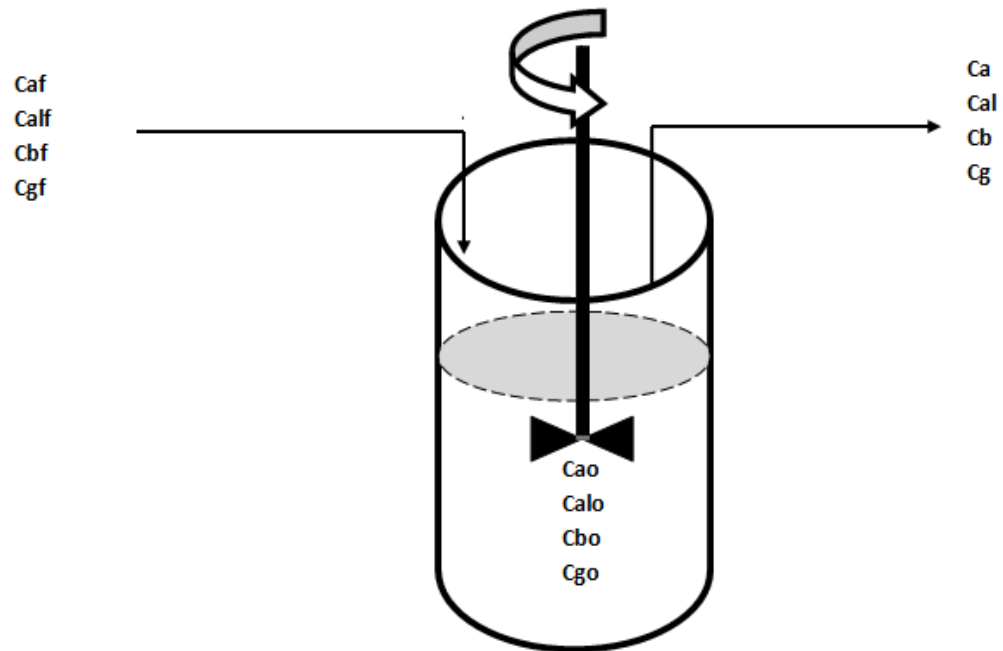
Alguno de los parámetros encontrados son cercanos a los reportados por otros autores, y en algunos casos son muy pequeños o grandes. La diferencia en la magnitud de los parámetros se debe al modelo utilizado y las condiciones en las cuales fueron encontrados.

### **6.1.1 Balances molares para el CSTR.**

Con el fin de analizar la dinámica del proceso de producción de biodiesel

utilizando un catalizador enzimático, se desarrollaron los balances molares en estado no estacionario para el sistema (ver Ecuaciones 3 - 6). En la Figura 7 se muestra un reactor enzimático CSTR con las alimentaciones y los productos que se analizaron en la simulación del proceso de producción de biodiesel por vía enzimática.

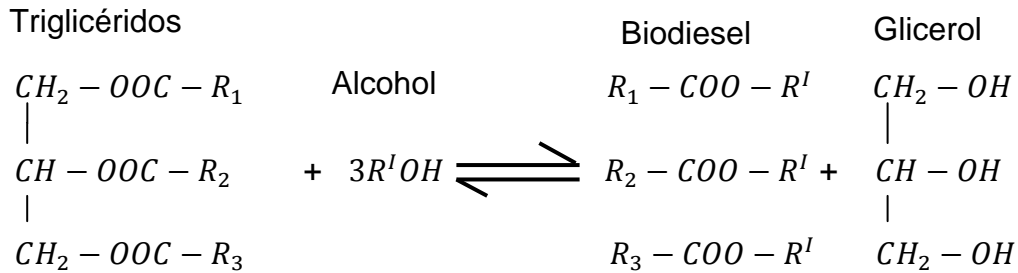
Figura 7. Reactor enzimático continuo de tanque agitado



Fuente: El autor.

Para el modelamiento del proceso se partió de la reacción química global expresada en la siguiente ecuación:

Figura 1. Esquema de la transesterificación de triglicéridos con el alcohol. R1, R2, R3, R<sup>I</sup> son las cadenas de ácidos grasos.



Fuente: Fernando y colaboradores.

Teniendo en cuenta los principales componentes involucrados en la reacción, se formularon los balances molares para cada una de las especies (Ecuaciones 3 - 6)

$$\frac{dC_a}{dt} = D(C_{af} - C_a) - \frac{1}{3}r_c \quad \text{Ec. (3)}$$

$$\frac{dC_{al}}{dt} = D(C_{alf} - C_{al}) - r_c \quad \text{Ec. (4)}$$

$$\frac{dC_b}{dt} = D(C_{bf} - C_b) + r_c \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\frac{dC_g}{dt} = D(C_{gf} - C_g) + \frac{1}{3}r_c \quad \text{Ec. (6)}$$

Dónde:

D, se define como la velocidad de dilución, y establece la relación entre el caudal de alimentación,  $v_0$ , en L/h y el volumen de reacción, V, en L.

$$D = \frac{v_0}{V} \quad \text{Ec. (7)}$$

Ca: concentración del aceite,

CaI: concentración del alcohol,

Cb: concentración del biodiesel,

Cg: concentración del glicerol,

$r_c$ : velocidad de producción de biodiesel

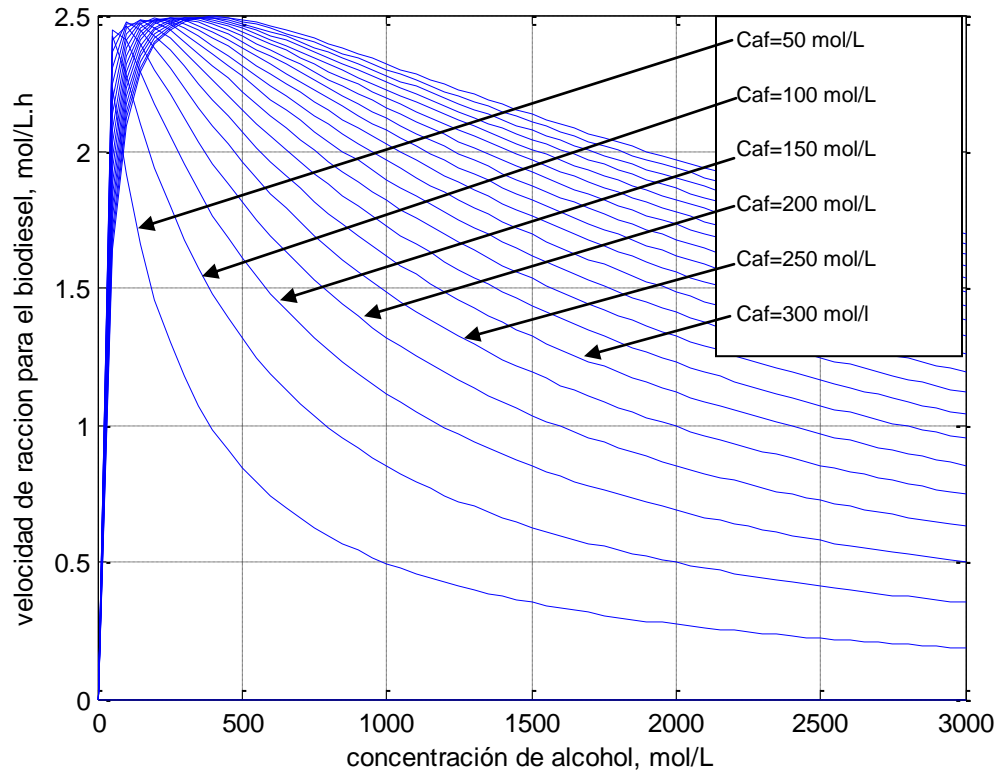
El subíndice  $f$  indica: en la alimentación

y el subíndice  $o$  indica: en el reactor.

## **6.2 RANGO DE VARIACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ACEITE Y VELOCIDAD DE DILUCIÓN**

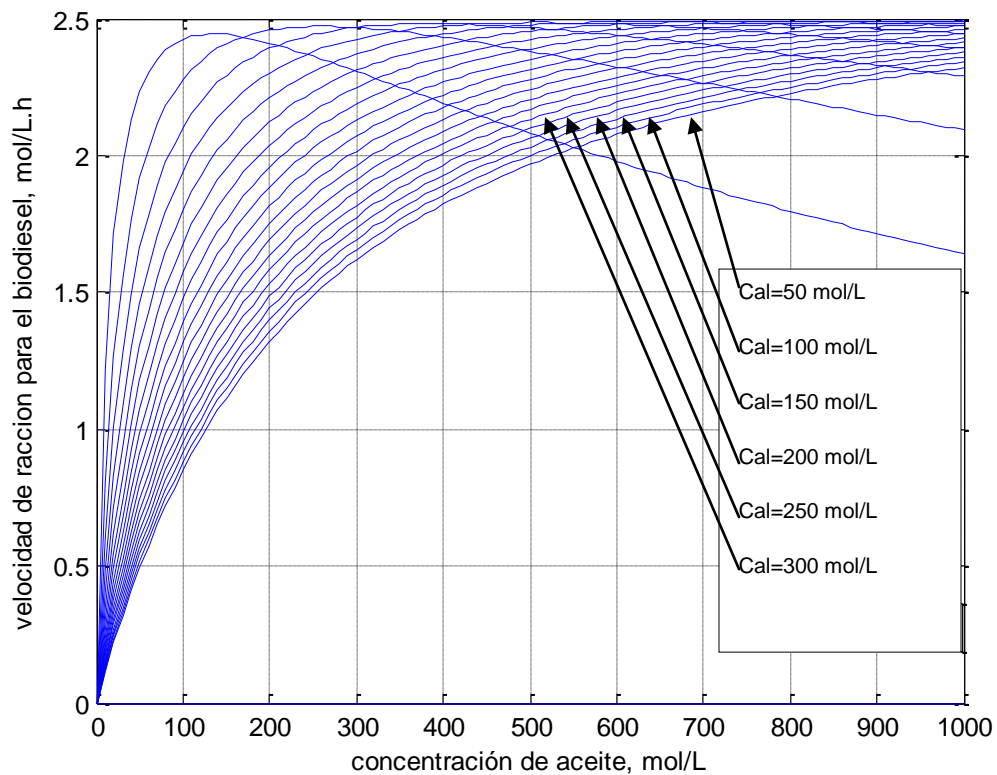
Con el fin de, analizar el efecto de la velocidad de dilución, y de las concentraciones de aceite y alcohol en la alimentación sobre el comportamiento dinámico del sistema, fue necesario primero establecer el rango de estudio para cada uno de los parámetros. Lo anterior se logró con un programa realizado en Matlab, que graficaba las concentraciones de alimentación (aceite y alcohol) contra la velocidad de reacción del biodiesel ( $r_c$ ), ver Figura 8 y 9.

Figura 8. Efecto de la concentración de alcohol (Ca) sobre la velocidad de reacción inicial (rc), para diferentes concentraciones de sustrato (Caf).



Fuente: El autor.

Figura 9. Efecto de la concentración de aceite ( $C_{af}$ ) sobre la velocidad de reacción inicial ( $r_c$ ), a diferentes concentraciones de alcohol ( $C_{al}$ ).



Fuente: El autor.

De acuerdo con las gráficas anteriores (8 y 9), se quiso ver el comportamiento de la velocidad inicial de reacción frente a un rango de las concentraciones de aceite de alimentación ( $C_{af}$ ) y concentraciones de alcohol ( $C_{al}$ ), para determinar donde se alcanza la máxima velocidad de reacción y los rangos donde se presenta inhibición. Se concluyó que la máxima concentración de aceite es de aproximadamente de 300 mol/L, porque a concentraciones mayores,  $r_c$ , se mantuvo constante, excepto a altas concentraciones de alcohol, donde la



velocidad de reacción cayo. Esta caída de la velocidad de reacción se debe al alcohol presente en la reacción que inhibe el comportamiento de la enzima.

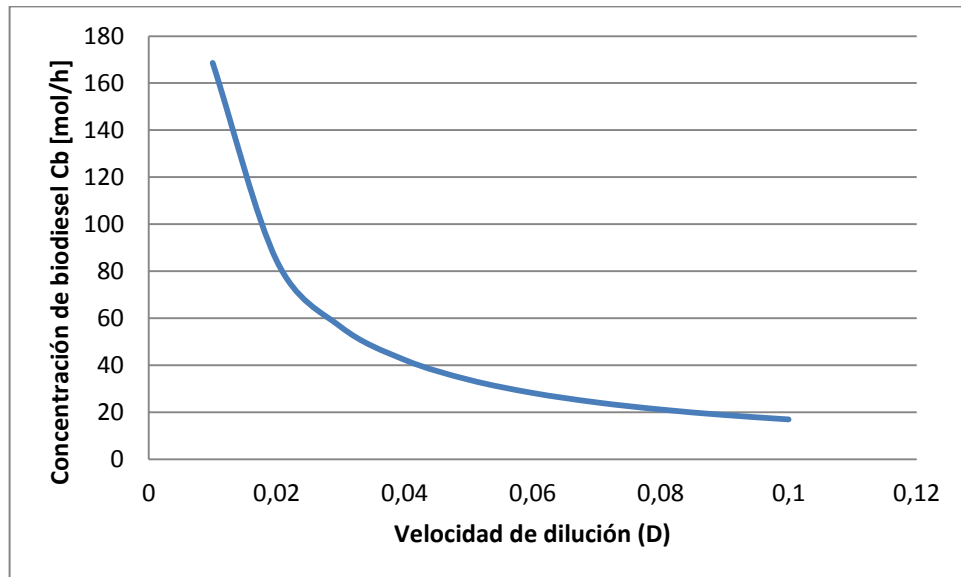
Se determinó trabajar con una velocidad de dilución de  $0.01\text{h}^{-1}$ , porque con velocidades de dilución más pequeña, los tiempos de residencia y los tiempos de estabilización se incrementan considerablemente, ver tabla 7. Para velocidades de dilución más grandes, la concentración de biodiesel disminuyo drásticamente, ver figura 10. El valor de D corresponde a las veces que se renueva el volumen del reactor por unidad de tiempo, entre más grande sea la velocidad de dilución mayor es el cambio de volumen, y esto no permite que la reacción sea completa, produciendo concentraciones bajas de biodiesel.

**Tabla 7. Tiempos de estabilización y residencia para velocidades de dilución menor a  $0.01\text{h}^{-1}$**

<b>D (1/h)</b>	<b>Tiempo de estabilización (h)</b>	<b>Tiempos de residencia (h)</b>
0,0001	5000-6000	10000,0000
0,0003	3000-4000	3333,3333
0,0005	4000-5000	2000,0000
0,0007	3000-4000	1428,5714
0,0008	3000-4000	1250,0000
0,0009	2000-3000	1111,1111
0,001	3000-3500	1000,0000
0,003	1500-2000	333,3333
0,005	1000-1200	200,0000
0,007	900-1000	142,8571
0,008	600-800	125,0000
0,009	500-700	111,1111
0,01	400-500	100,0000

Fuente: El autor.

Figura 10. Caída drástica de la concentración de biodiesel ( $C_b$ ), para velocidades de dilución ( $D$ ) mayor a  $0.01h^{-1}$

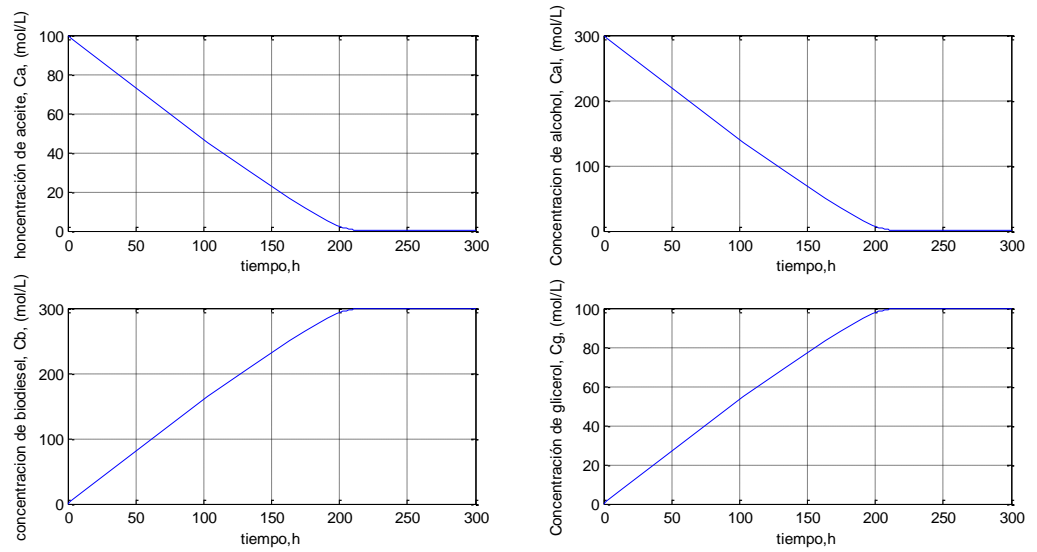


Fuente: El autor.

### 6.3 ANÁLISIS DE LAS SIMULACIONES

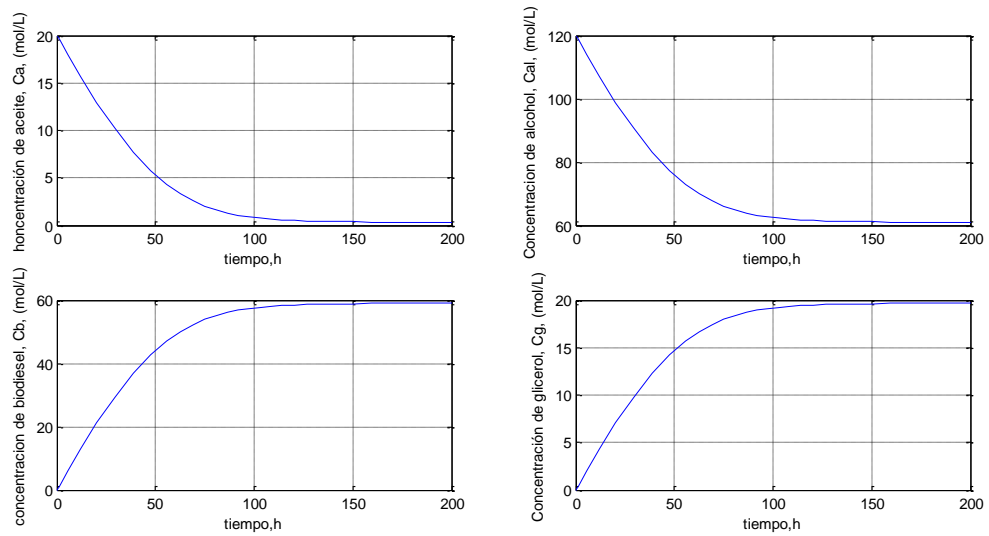
Los perfiles de la concentración de cada especie en el tiempo obtenidos mediante la simulación dinámica del proceso en Matlab fueron la base de este trabajo, ya que permitieron leer las concentraciones residuales de aceite y alcohol, y las concentraciones de los productos (biodiesel y glicerol). En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para el sistema estudiado, a diferentes condiciones de operación.

Figura 11. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a  $C_{af}=100$ ,  $C_{al}=300$ ,  $\Theta=3$  y  $D=0,01$ .



Fuente: El autor.

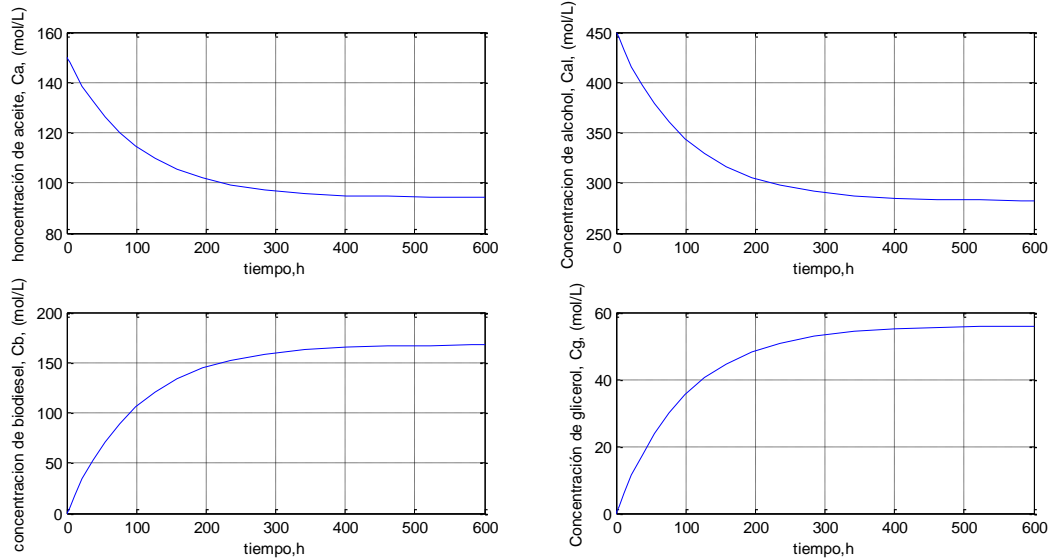
Figura 12. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a  $C_{af}=20$ ,  $C_{al}=120$ ,  $\Theta=6$  y  $D=0,01$ .



Fuente: El autor

Figura 13. Perfiles de concentración en el tiempo, obtenido a  $C_{af}=150$ ,  $C_{al}=450$ ,  $\Theta=3$  y  $D=0,01$ .

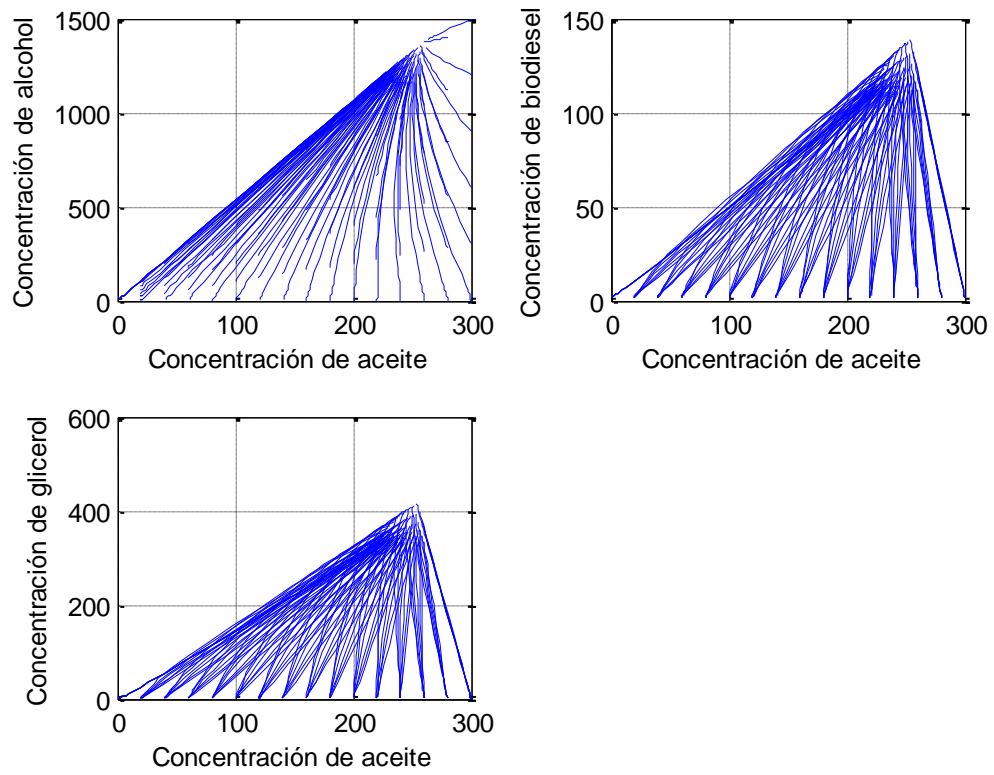
f



Fuente: El autor.

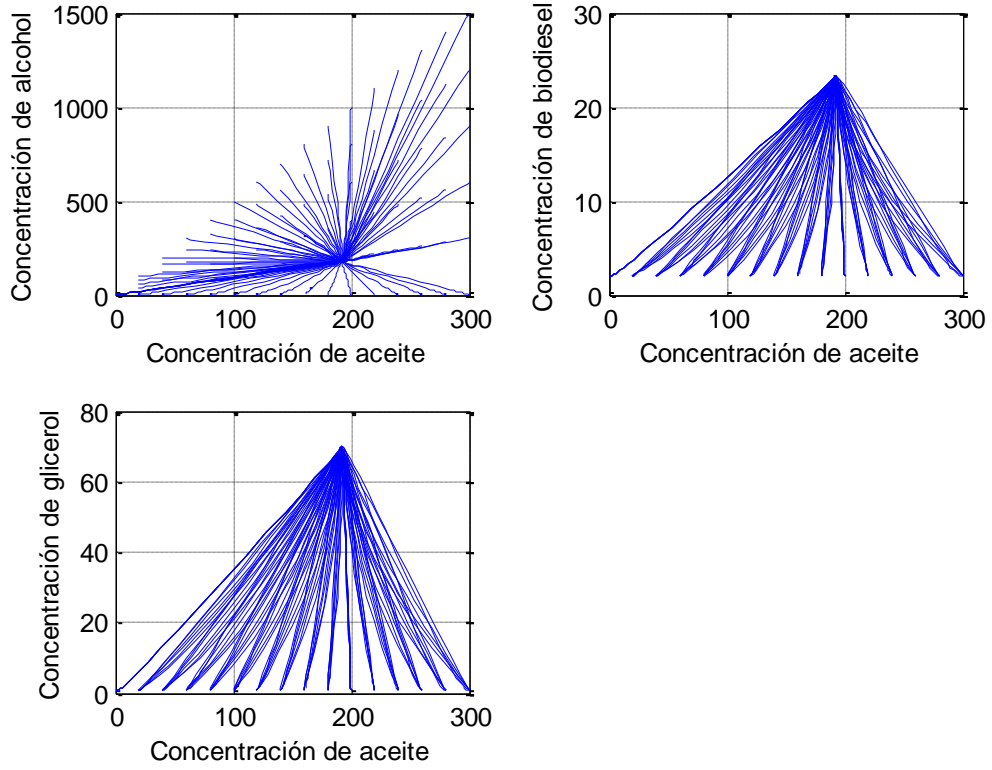
Igualmente, mediante simulación dinámica se construyeron diagramas de fase para el sistema, mediante el cual se espera visualizar si para diferentes condiciones de arranque del proceso se alcanzaban diferentes estados estacionarios. Las Figuras 14, 15 y 16 son diagrama de fase en los cuales se gráfica la concentración de alcohol ( $C_{al}$ ), la concentración de biodiesel ( $C_b$ ) y la concentración de glicerol ( $C_g$ ) contra la concentración de aceite ( $C_{af}$ ). Los diagramas de fase no mostraron la existencia de más de un estado estacionario. Para todas las condiciones analizadas, se encontró un solo estado estable.

Figura 14. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a  $Caf=300$ ,  $Cal=1200$ ,  $\Theta=4$  y  $D=0,01$ .



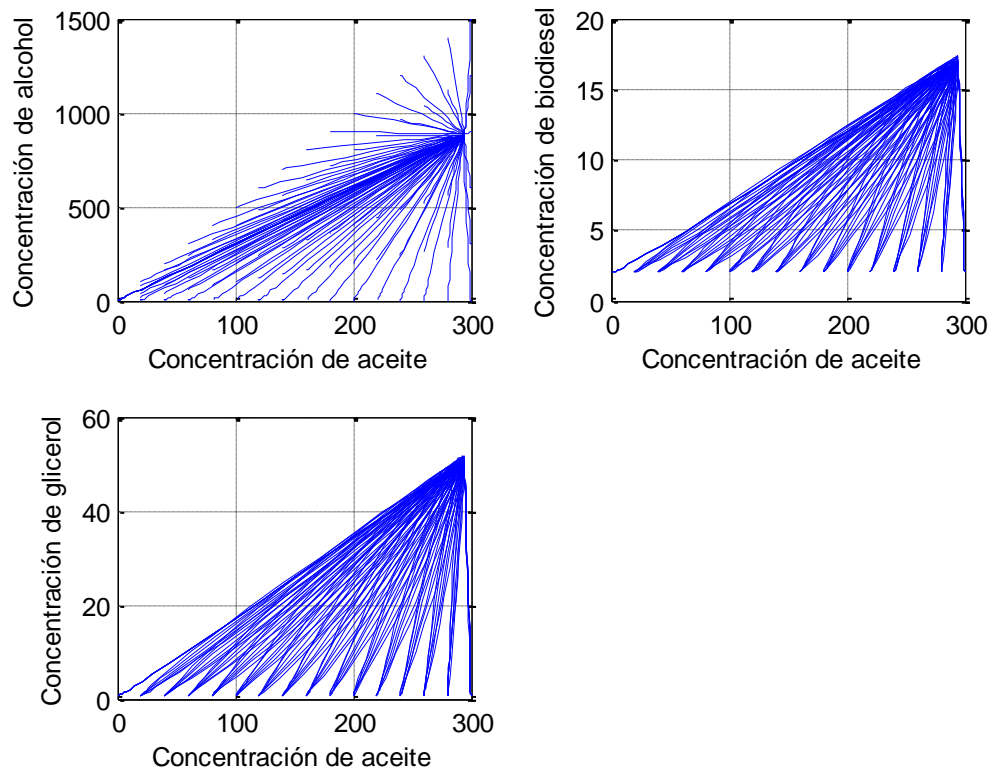
Fuente: El autor.

Figura 15. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a  $Caf=100$ ,  $CaI=300$ ,  $\Theta=3$  y  $D=0,01$ .



Fuente: El autor.

Figura 16. Diagrama de fase para el sistema de producción de biodiesel con lipasa, a  $C_{af}=30$ ,  $C_{al}=150$ ,  $\Theta=5$  y  $D=0,01$ .

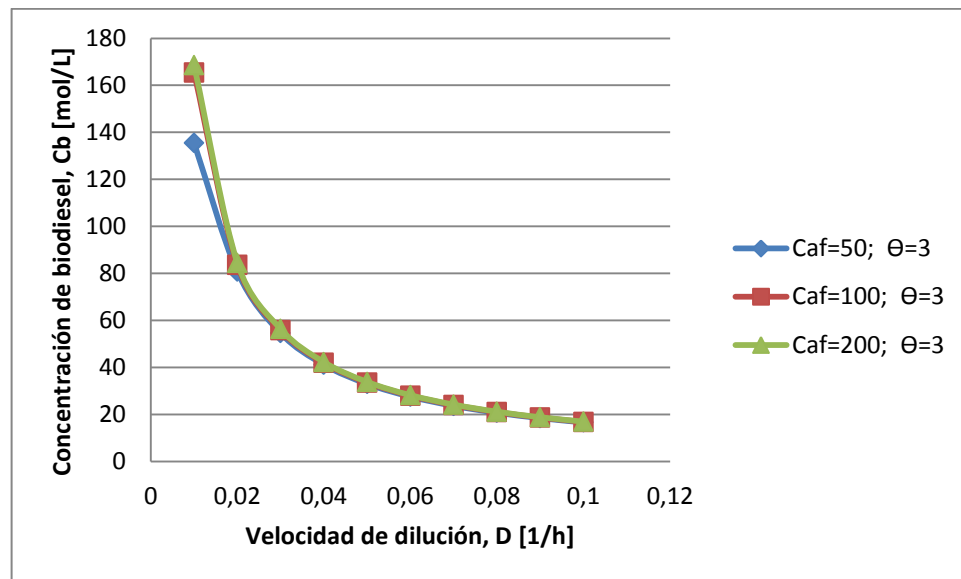


Fuente: El autor.

En las figuras 17 se observa la concentración de biodiesel en función de la velocidad de dilución, para diferentes concentraciones de aceite en la alimentación, manteniendo constante la relación de alimentación alcohol/aceite en 3. En ella se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de dilución, la concentración de biodiesel disminuye rápidamente, especialmente para velocidades de dilución entre  $0.01$  y  $0.04 \text{ h}^{-1}$ . También, se observa que el

comportamiento de la concentración final de biodiesel en función de la velocidad de dilución, es independiente de la concentración de aceite en la alimentación, Caf, cuando se mantiene constante la relación de alimentación alcohol/aceite, debido a que los valores obtenidos son siempre iguales.

Figura 17. Concentración de biodiesel vs velocidad de dilución, para diferentes concentraciones de alimentación



Fuente: El autor.

#### 6.4 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE ACEITE, (CAF), CON LA RELACIÓN ALCOHOL/ACEITE, $\Theta$ .

Para ver el efecto de la variación de la concentración de alimentación de aceite con la relación alcohol/aceite, se construyeron tres gráficas (concentración de aceite de alimentación contra la conversión, el tiempo de estabilización y



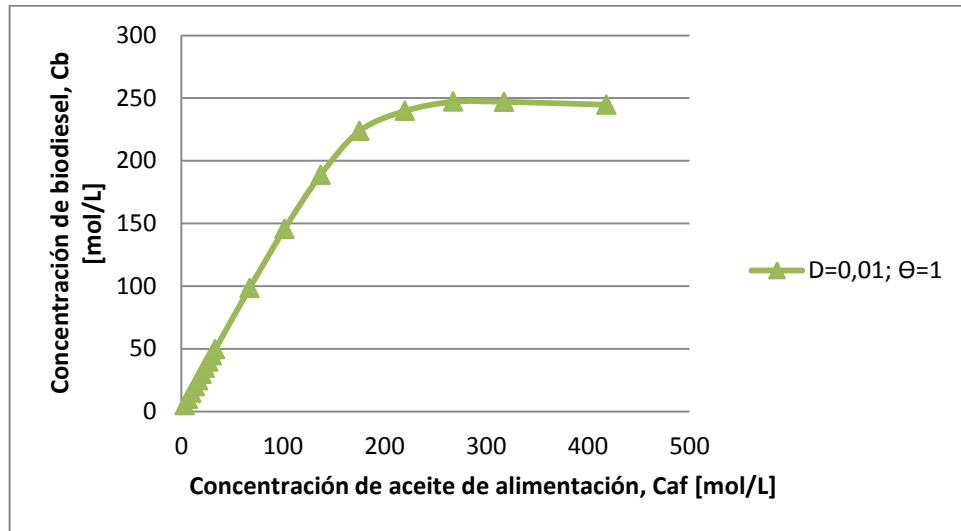
concentración de biodiesel) para cada relación alcohol/aceite analizada, esto se puede ver desde la Figura 18 hasta la 29. Para la construcción de estas graficas se varió la concentración de alimentación de aceite (Caf), entre 5 y 400 mol/l, la velocidad de dilución se mantuvo constante en  $0,01h^{-1}$ , la relación alcohol/aceite ( $\Theta$ ), se varió entre 1 y 10, en las condiciones anteriores se observó que la concentración de biodiesel vario entre 10 y 250 mol/l.

#### **6.4.1 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=1$**

Se graficó la concentración de biodiesel (Cb) contra la concentración de aceite (Caf), con los datos de las simulaciones, que se almacenaron en Excel. En la Figura 18, se observa la concentración de biodiesel en función de la concentración de aceite (Caf), manteniendo constante la velocidad de dilución y la relación alcohol/aceite en 0.01 y 1 respectivamente. En ella se puede observar que a medida que aumenta la concentración de aceite aumenta la concentración de biodiesel. El aceite reacciona hasta que se agotó el alcohol, ya que se necesita 3 moles de alcohol por cada mol de aceite, ver Figura 1. Debido al agotamiento del alcohol, hubo un sustrato residual que se reflejó en la baja conversión obtenida, ver Figura 19.

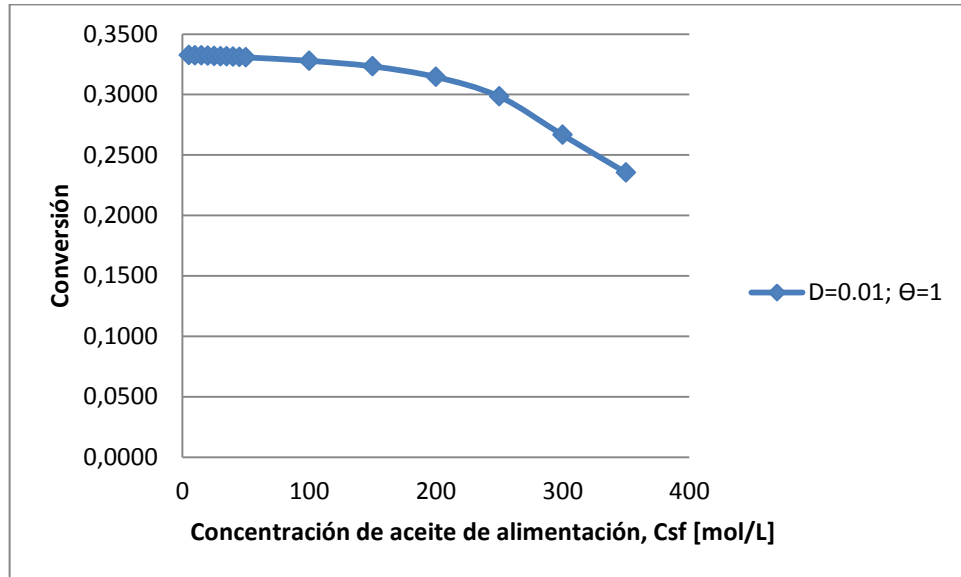
Con esta relación se obtuvo la mayor concentración de biodiesel, que fue de 250 mol/L, para una concentración de aceite de 350 mol/L. La concentración de biodiesel se mantuvo constante para concentraciones de aceite mayores a 350 mol/L, ver Figura 18. Sin embargo, esto no quiere decir que esta relación sea la más adecuada, ya que terminada la reacción un 1/7 del sustrato queda sin reaccionar, causando problema para separar los productos. En cuanto a los tiempos de estabilización, se observó que son relativamente bajos, ver Figura 20.

Figura 18. Concentración de aceite de alimentación (Caf) vs concentración de biodiesel (Cb) para un relación alcohol/aceite de 1.



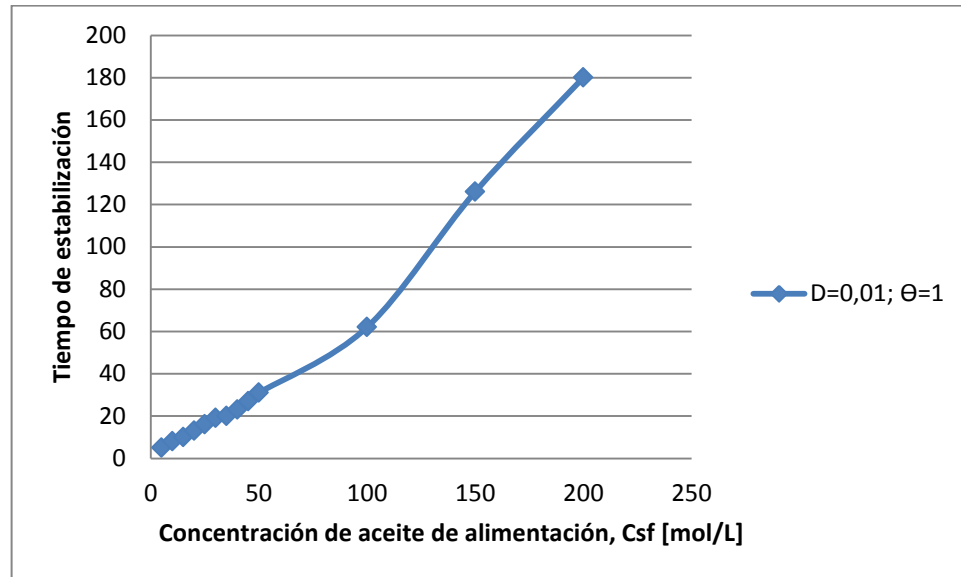
Fuente: El autor.

Figura 19. Concentración de aceite de alimentación ( $C_{af}$ ) vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 1



Fuente: El autor.

Figura 20. Tiempo de estabilización vs concentración de aceite de alimentación (Caf), para una relación alcohol/aceite de 1.



Fuente: El autor

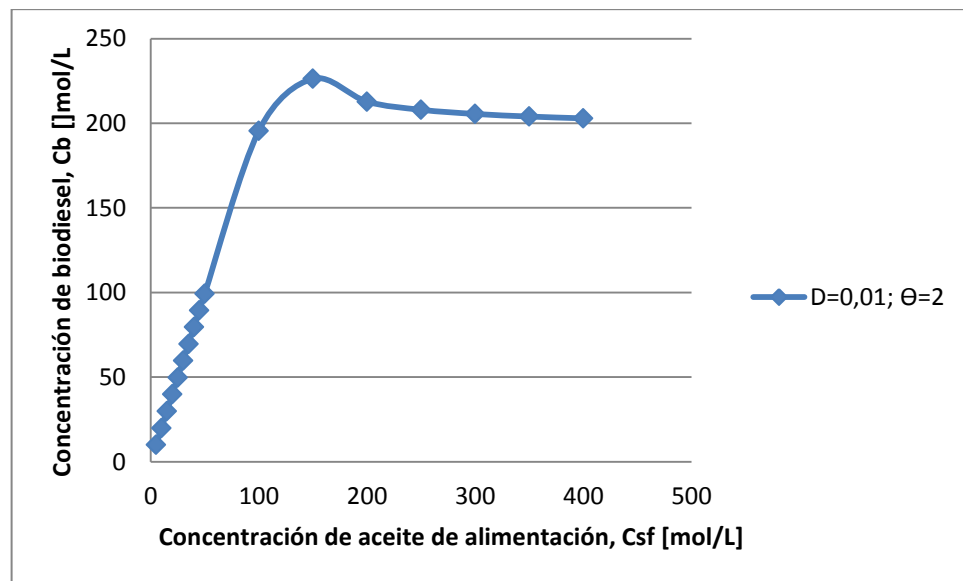
#### 6.4.2 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=2$ .

En la Figura 21 se graficó la concentración de biodiesel contra la concentración de aceite de alimentación, manteniendo constante la velocidad de dilución y la relación alcohol/aceite en 0,01 y 2 respectivamente. En ella se puede ver que a medida que aumenta la concentración de aceite, aumenta la concentración de biodiesel.

Con esta relación se obtuvo una concentración menor de biodiesel de 205 mol/L, para una concentración de aceite de 300mol/L. La concentración de biodiesel se

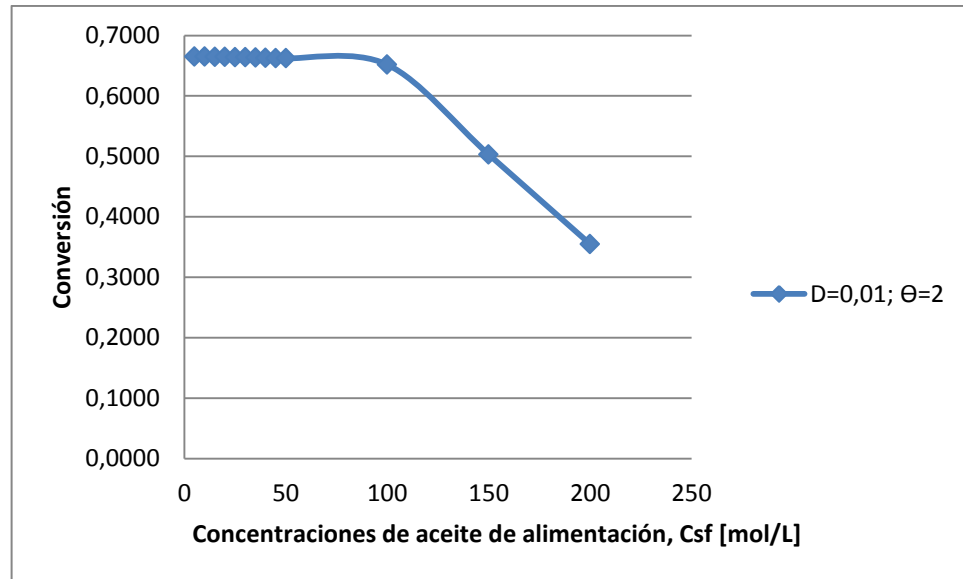
mantuvo constante para concentraciones de aceite mayores a 300 mol/L, ver Figura 21. Esta relación es más óptima que la anterior en cuanto a conversión, ya que se alcanza conversiones del 67% aproximadamente, ver la Figura 22. Igualmente la concentración de aceite residual es menor, lo que hace un poco más fácil la separación de los productos. Como se observa en la Figura 23, los tiempos de estabilización son mayores que en la relación alcohol/aceite de 1.

Figura 21. Concentración de aceite de alimentación ( $C_{af}$ ) vs concentración de biodiesel ( $C_b$ ) para una relación alcohol/aceite de 2.



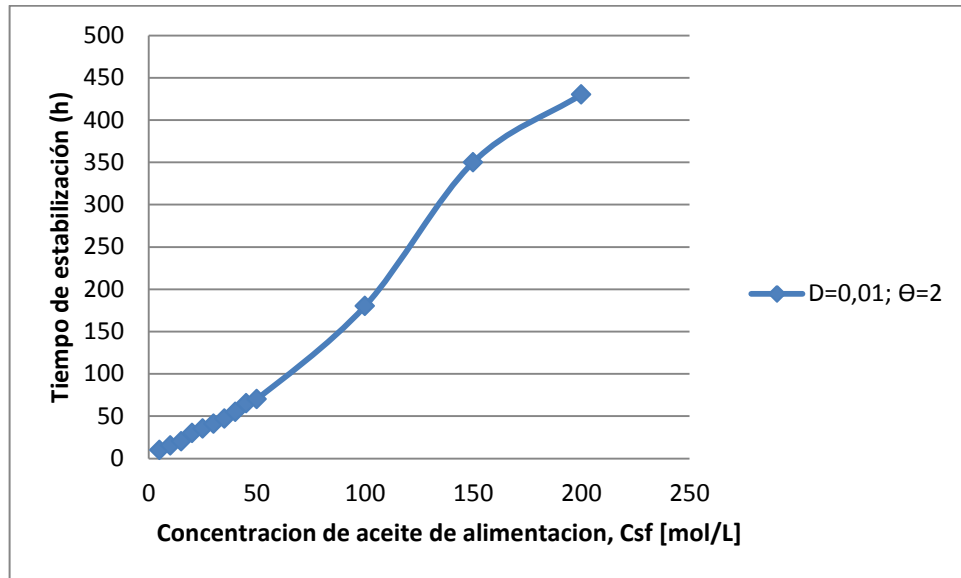
Fuente: El autor.

Figura 22. Concentración de aceite de alimentación ( $C_{af}$ ) vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 2.



Fuente: El autor.

Figura 23. Tiempo de estabilización vs concentración de aceite de alimentación (Caf), para una relación alcohol/aceite de 2.



### 6.4.3 Para un $D=0,01$ y un $\Theta=3$

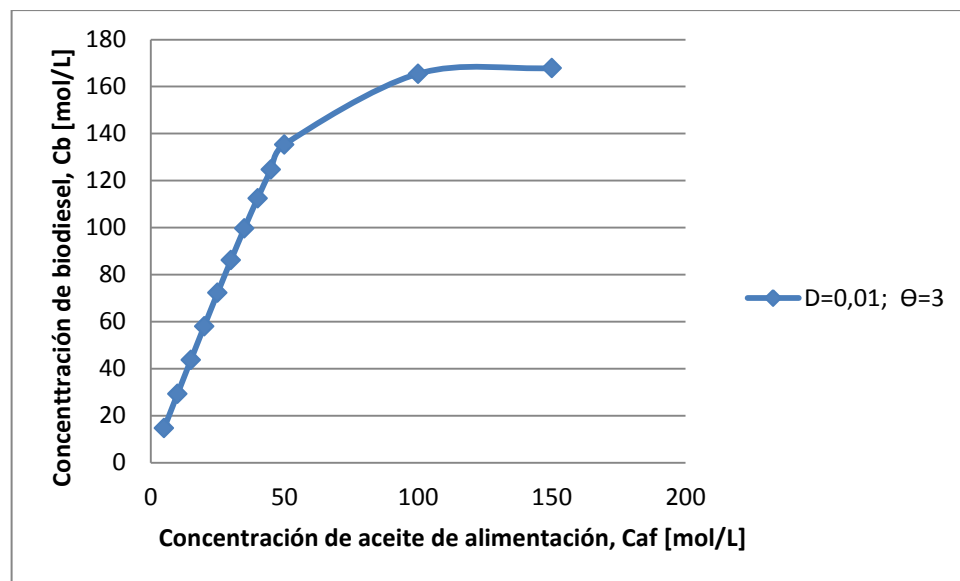
Todas las relaciones mostraron la misma tendencia, a medida que aumenta la concentración de aceite de alimentación (Caf), aumenta la concentración de biodiesel (Cb) hasta cierto valor; y a medida que aumenta  $\Theta$  (relación alcohol/aceite), la concentración de biodiesel baja, evidenciando así el efecto inhibitorio del alcohol.

En la Figura 24 se graficó la concentración de biodiesel en función del aceite de alimentación, manteniendo constante la velocidad de dilución y la relación alcohol/aceite en 0,01 y 3 respectivamente. En ella se observó que la

concentración de biodiesel llegó a 169 mol/L, para una concentración de aceite de 100 mol/L. La concentración de biodiesel se mantuvo constante para concentraciones de aceite mayor a 100 mol/L, ver Figura 24. En cuanto a conversión esta relación resultó ser la más óptima, ya que se lograron conversiones del 98% aproximadamente, facilitando así la separación de los productos, ver Figura 25. Los tiempos de estabilización fueron relativamente bajos, esto se puede ver en la Figura 26.

Igualmente Miroslawa y colaboradores muestran que diferentes autores que trabajaron con la relación alcohol/aceite de 3 obtuvieron rendimientos del 60 al 98% [28].

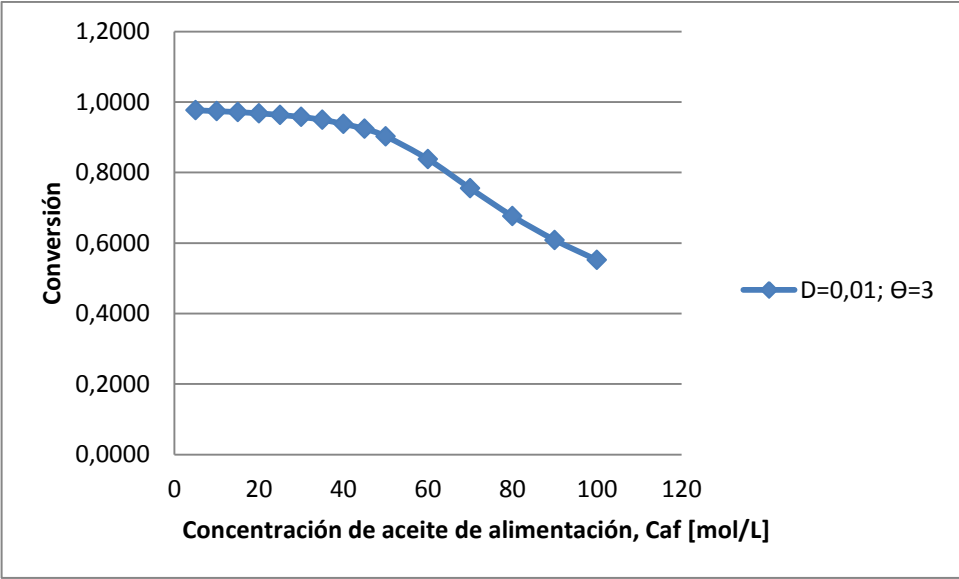
**Figura 24. Concentración de aceite de alimentación vs la concentración del biodiesel para una relación alcohol/aceite de 3.**



Fuente: El autor

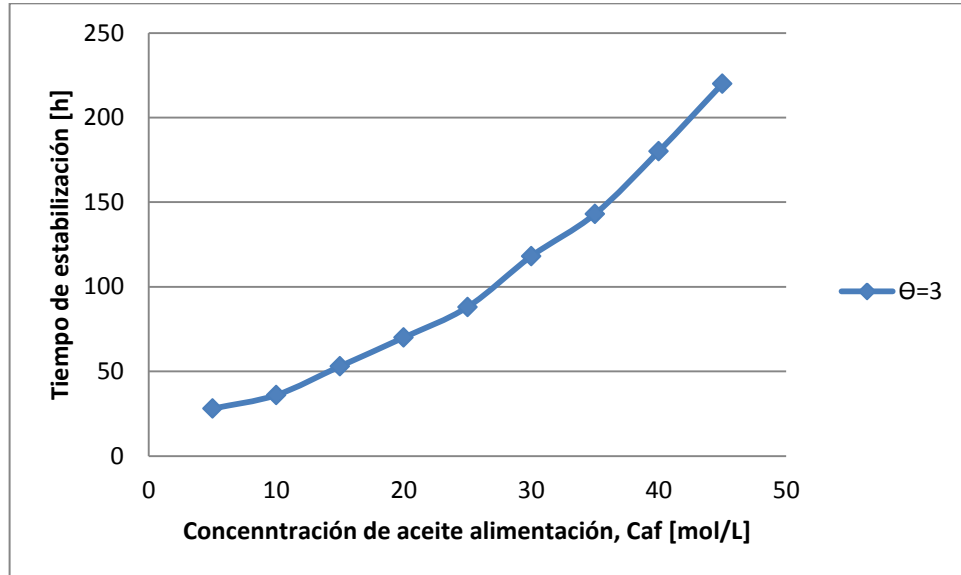


Figura 25. Concentración de aceite de alimentación vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 3.



Fuente: El autor.

Figura 26. Tiempos de estabilización vs concentración de aceite de alimentación, para una relación alcohol/aceite de 3.

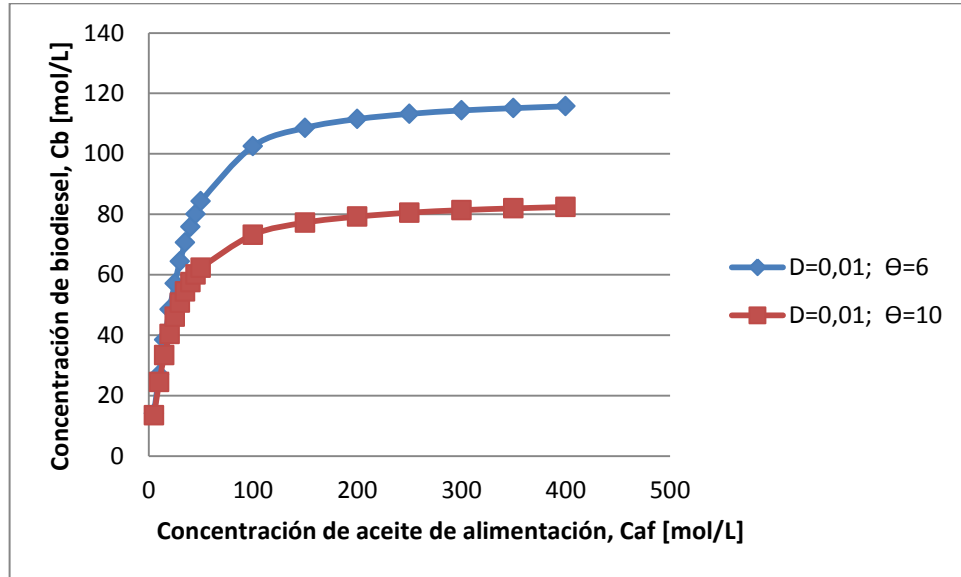


Fuente: El autor.

#### 6.4.4 Para un $D=0,01$ y un $\Theta$ de 6 y 10

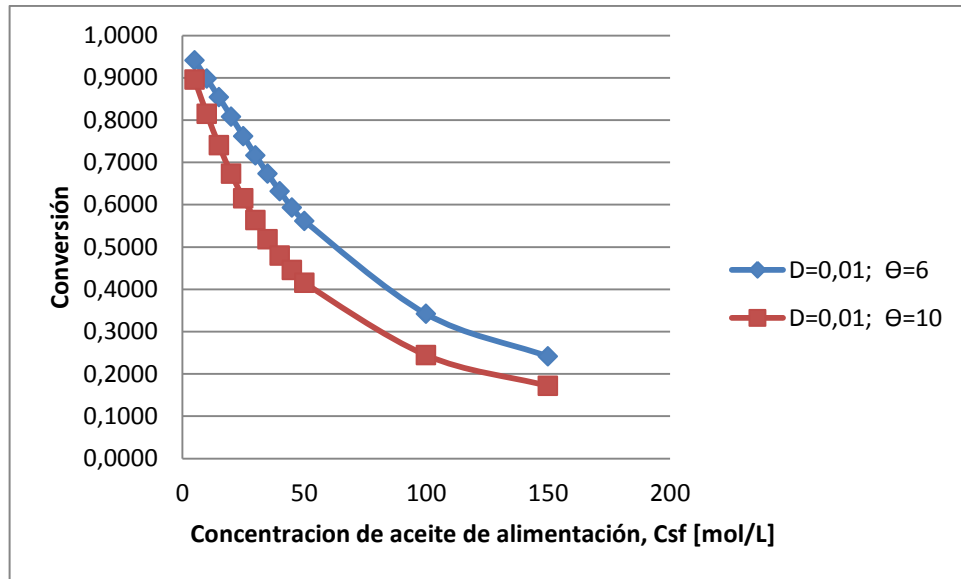
En la Figura 27 se observa simultáneamente la concentración de biodiesel contra la concentración de aceite para las relaciones alcohol/aceite de 6 y 10. En ella se puede ver que las concentraciones de biodiesel fueron muy bajas, debido al efecto inhibitorio del alcohol sobre la enzima. Se alcanzaron conversiones altas a pequeñas concentraciones de aceite de alimentación, pero a medida que aumenta la concentración de aceite, la conversión cae drásticamente, ver Figura 28. En cuanto a los tiempos de estabilización, en la Figura 29 se puede ver que son altos en comparación con las relaciones anteriores.

Figura 27. Concentración de aceite de alimentación vs la concentración del biodiesel para una relación alcohol/aceite de 6 y 10.



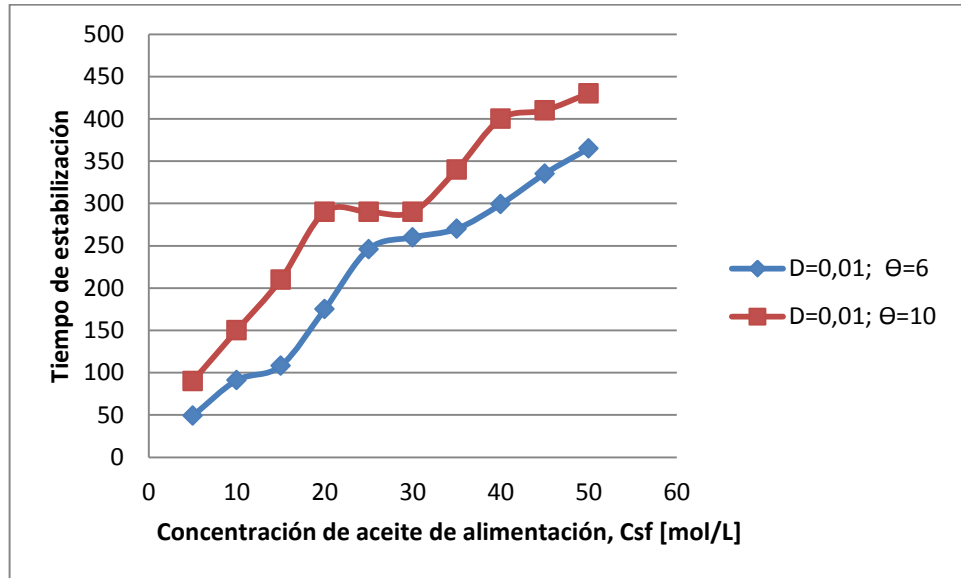
Fuente: El autor.

Figura 28. Concentración de aceite de alimentación vs conversión, para una relación alcohol/aceite de 6 y 10



Fuente: El autor.

Figura 29. Tiempos de estabilización vs concentración de aceite de alimentación, para una relación alcohol/aceite de 6 y 10.



Fuente: El autor.

## 7 CONCLUSIONES

- Este modelo, al igual que otros reportados en la literatura, evidencia la inhibición del alcohol sobre la enzima.
- Los parámetros encontrados para el modelo, en algunos casos fueron muy parecidos a los encontrados por otros autores.
- Las simulaciones no reportaron en ningún momento multiplicidad de estados estables, ni puntos de bifurcación. Para obtener multiplicidad de estados estables y puntos de bifurcación se sugiere desarrollar un modelo más complejo que pueda predecir tales fenómenos.
- para un reactor enzimático de  $10 \text{ m}^3$ , es necesario trabajar con velocidades de dilución de  $0,01 \text{ h}^{-1}$ . Velocidades de dilución menores aumentan los tiempos de residencia y los tiempos de estabilización del sistema; y velocidades de dilución mayores causan una caída drástica en la concentración de biodiesel.
- La máxima conversión se logró para una relación alcohol/aceite de 3. Para relaciones menores se obtienen concentraciones muy bajas, lo que implica mayor trabajo a la hora de separar el aceite residual de los productos, aunque se obtengan las concentraciones más altas de biodiesel. Para relaciones mayores se obtienen concentraciones de biodiesel bajas, esto se debe al el exceso de alcohol, que provoca la inhibición de la enzima.

## 8 RECOMENDACIONES

- Se debe trabajar con velocidades de dilución moderadas, ya que las velocidades de dilución muy bajas representan tiempos de residencia muy altos, los cuales no son viables para un proceso industrial
- Proponer nuevos modelos, que para el mejor de los casos, permitan ver multiplicidad de estados y puntos de bifurcación.
- Realizar un estudio experimental para verificar lo predicho en este trabajo.
- Realizar el estudio teniendo en cuenta la influencia de la masa del catalizador, el agua, la presión o la temperatura.
- Utilizar otros métodos para la determinación de los estados estacionarios y bifurcaciones como la construcción de diagramas de bifurcación utilizando softwares como GAMS o MATCOM.

## REFERENCIAS

- [1] Paz I., Cardona, C.A. Importance of stability study of continuous systems for ethanol production. *Journal of biotechnology*. 2011; 151:43-55.
- [2] Fernando L.P. Pessoa F, Shayane P, Pedro W.C. Kinetic Study of Biodiesel Production by Enzymatic Transesterification of Vegetable Oils. Elsevier B.V. All rights reserved. 2009; 149:1821-1826.
- [3] Gopinath A, Puhan S, Nagarajan G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. *Renewable Energy*. 2009; 34: 1806-1811.
- [4] Ramadhas A.S, Jayaraj S, Muraleedharan C. Theoretical modeling and experimental studies on biodiesel-fueled engine. *Renewable Energy*. 2006; 31:1813-1826.
- [5] Szczesna M, Kubiak A, Antczak T, Bielecki S. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy*. 2008; 34: 1185-1194.
- [6] Atapour M, Kariminia H. Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. *Applied Energy*. 2011; 88: 2377-2381.
- [7] Mahabubur Md, Wu J, Mei N, Li Y. Two-step lipase catalysis for production of biodiesel. *Biochemical Engineering Journal*. 2010; 49: 207-212.
- [8] Maceiras R, Vega M, Costa C, Ramos P, Márquez M.C. Enzyme deactivation during biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 166: 358-361.
- [9] Anh N, Tan M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. 2008; 87:



3490-3496.

[10] Vembanur S, Lakshmi S, Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*. 2008; 99: 3975-398.

[11] Meher L.C, Vidya D, Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006; 10: 248-268.

[12] Ma F, Hanna M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999; 70: 1-15.

[13] Balcao V, Paiva A, Malcata X. Bioreactors with immobilized lipases: State of the art. *Enzyme and Microbial Technology*. 1996; 18: 392-416.

[14] Mateo C, Palomo J, Fernandez G, Lafuente R. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007; 40: 1451-1463.

[15] Calixto E, Martínez A, Carreón A. Inmovilización de lipasa de *Yarrowia lipolytica* en redes poliméricas interpenetradas de poliacrilamida-polialcohol vinílico. XII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.

[16] Shayane P, Pedro W.C. Leonardo S.C. The Synthesis of biodiesel via enzymatic ethanolysis of the sunflower and palm oils: Kinetic modeling. *Chemical engineering transactions*. 2010; 20: 37-42.

[17] Centikaya M, Karaosmanoglu F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy fuel*. 2004; 18: 1888-95.

[18] Federación Nacional de combustible.

[19] Sulaiman Al-Zuhair, Fan Wei Ling , Lim Song Jun. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process Biochemistry*.

2007; 42: 951–960.

[20] Laura Haydeé Azócar Ulloa. Proceso enzimático para la producción de metil ésteres de ácidos grasos utilizando aceites residuales de fritura en mezcla con aceite de raps como materia prima. Universidad de la frontera.

[21] Adrián E. Ávila Gómez. Desarrollo de la cinética química de la reacción de transesterificación de la oleína de palma. Universidad del Norte.

[22] Oscar Darío Hernández Parra. Estudio de la influencia del medio en la reacción de transesterificación de aceites con etanol catalizada por lipasa de *Candida Rugosa*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

[23] Favio Daniel Torossi Baudino. Reacciones en contexto: La transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado. Universidad Nacional de Entre Ríos.

[24] Annie Alexandra Cerón Sánchez. Evaluación experimental de la producción de biodiesel por destilación reactiva. Universidad Nacional-Sede Manizales.

[25] J.C. Vera Díaz, Política Estatal sobre Biocombustibles, in, Ministerio de Minas y Energía - República de Colombia, Sitio web:

<http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/POLITICAS%20BIOCOMBUSTIBLES.TIF>, 2009.

[26] Krishna SH, Karanth NG. Lipase-catalyzed synthesis of isoamyl butyrate a kinetic study. *Biochim Biophys Acta* 2001;1547:262–7.

[27] Janssen AEM, Sjursnes BJ, Vakurov AV, Halling PJ. Kinetics of lipase catalyzed esterification in organic media: correct model and solvent effects on parameters. *Enzyme Microbiol Technol* 1999;24:463–70.

[28] Mirosława Szczesna Antczak, Aneta Kubiak, Tadeusz Antczak, Stanisław Bielecki. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the Process. *Renewable Energy* 2009; 34: 1185–1194.

## ANEXOS

### ANEXO A. Códigos programados en Matlab

```
function dC=modelo_palma(t,C,options,D,Caf,Calf,Cbf,Cgf)

% ACEITE DE
Vmax=3;           % mol/L h
Ks=15;           % mol/L
Ka=8;            % mol/L
Kis=2;           % mol/L
Kia=0.6;         % mol/L

dC=zeros(4,1);

rc=Vmax./(1+((Kia./C(2)).*(1+(C(1)./Ks)))+(Kis./C(1)).*(1+(C(2)./Ka))));

dC(1)=(D*(Caf-C(1)))-(1/3)*rc;
dC(2)=(D*(Calf-C(2)))-rc;
dC(3)=(D*(Cbf-C(3)))+rc;
dC(4)=(D*(Cgf-C(4)))+(1/3)*rc;
```

```

clc;
clear all;

% PARÁMETROS A ANALIZAR

% Relación de alcohol a aceite en la alimentación.
tetaal=1;
% Velocidad de dilución, h-1
D=0.01;
% Concentración de las especies en la alimentación
Caf=500; % concentración de aceite, mol/L
Calf=tetaal*Caf; % concentración de alcohol, mol/L
Cbf=0; % concentración de biodiesel, mol/L
Cgf=0; % concentración de glicerol, mol/L

% Concentración de las especies en la carga inicial
Cao=Caf; % concentración de aceite, mol/L
Calo=Calf; % concentración de alcohol, mol/L
Cbo=0; % concentración de biodiesel, mol/L
Cgo=0; % concentración de glicerol, mol/L
Co=[Cao Calo Cbo Cgo];

% tiempo de corrida
tf=1000; % Tiempo de corrida, h

```

```

% SIMULACIÓN DINÁMICA Y DIAGRAMA DE FASES

options=odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4 1e-4 1e-4 1e-4]);
[t,C]=ode23s('modelo_palma',[0 tf],Co,[],D,Caf,Calf,Cbf,Cgf);

figure;
subplot(2,2,1),plot(t,C(:,1));
xlabel('tiempo,h')
ylabel('concentración de aceite, Ca, (mol/m^3)')
grid on;

subplot(2,2,2),plot(t,C(:,2));
xlabel('tiempo,h')
ylabel('Concentración de alcohol, Cal, (mol/m^3)')
grid on;

subplot(2,2,3),plot(t,C(:,3));
xlabel('tiempo,h')
ylabel('concentración de biodiesel, Cb, (mol/m^3)')
grid on;

subplot(2,2,4),plot(t,C(:,4));
xlabel('tiempo,h')
ylabel('Concentración de glicerol, Cg, (mol/m^3)')
grid on;

% DIAGRAMA DE FASES

```

```

figure;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Caf=50;
for Cao=0:20:400;
    for tetaal=0:2:10;
        Calf=tetaal*Cao;
        Cbf=0;%2
        Cgf=0;%Cbo/3
        options=odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4 1e-4 1e-4 1e-4]);
        [t,C]=ode23s('modelo_palma',[0 tf],Co,[],D,Cao,Calf,Cbf,Cgf);

        X=1-(C(:,1)/Cao);

        subplot(2,2,1), plot(C(:,1),C(:,2));
        xlabel('Concentración de aceite ')
        ylabel('Concentración de alcohol')
        grid on;
        hold on;
        subplot(2,2,2), plot(C(:,1),C(:,3));
        xlabel('Concentración de aceite ')
        ylabel('Concentración de biodiesel')
        grid on;
        hold on;
        subplot(2,2,3), plot(C(:,1),C(:,4));
        xlabel('Concentración de aceite ')
        ylabel('Concentración de glicerol')
        grid on;
        hold on;
        subplot(2,2,4), plot(C(:,2),X)
        xlabel('Concentración de alcohol')
        ylabel('conversion, X')
        grid on;
        hold on;

```

end  
end



