



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva, empleando un módulo de membrana de fibra hueca

Nevardo Bello Yaya

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C, Colombia

2015

Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva, empleando un módulo de membrana de fibra hueca

Nevardo Bello Yaya

Tesis de investigación, presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

Director: Juan Guillermo Cadavid Estrada

Ingeniero Químico, Magister en Ingeniería, Doctor en Ingeniería

Línea de Investigación:

Biocombustibles y biorrefinación - Intensificación de procesos

Grupo de Investigación:

Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C, Colombia

2015

*El corazón prudente adquiere conocimiento;
los oídos de los sabios procuran hallarlo.*

Proverbios 18:15 (NVI)

Agradecimientos

Es imposible terminar el desarrollo de una tesis sin la colaboración de muchas personas que de una u otra manera, brindaron su apoyo y conocimiento. Quiero agradecer especialmente a mi madre Clementina, porque siempre me ha brindado su amor, paciencia y apoyo incondicional. A mis hermanos Doraine, Myriam, Gladys, Mauricio y sus familias, porque siempre han creído en mí y han estado prestos a respaldarme, aún en mis locuras.

También quiero agradecer a mis profesores Juan Guillermo Cadavid y Paulo César Narváez, porque sus consejos y guía fueron determinantes en el desarrollo de este trabajo. Al equipo de la Universidad Federal de Río de Janeiro, por su apoyo en la investigación y promoción del trabajo realizado. Al Ingeniero Jairo Perilla por su amistad y enseñanzas, a la Ingeniera Ángela Beltrán por su apoyo infinito y porque siempre me ayudó a mantener un norte, aun cuando las cosas no se veían bien. A mis amigos y compañeros del posgrado, porque aprendimos a caminar juntos y nos acompañamos en el solitario camino de la investigación. A Edgar Martínez, Ricardo Cortés y Luis Carlos González, porque siempre estuvieron dispuestos a colaborar. A la División de Investigación de la Sede Bogotá, por la financiación de la investigación a través del proyecto “Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva, utilizando un módulo de membrana de fibra hueca”. A Colciencias y la Fundación Juan Pablo Gutiérrez Cáceres, les agradezco su apoyo económico.

Finalmente quiero dar gracias a Dios porque siempre ha estado ahí para mí, porque me enseñó a creer que con Él, puedo hacer cosas grandes. Estoy convencido que este es solo el principio.

Resumen

Una de las principales tecnologías estudiadas para la producción de biodiésel por procesos intensificados es el uso de membranas. Diversos investigadores han realizado evaluaciones de su desempeño, especialmente para la retención del glicerol libre y ligado, en las etapas de separación y purificación de los productos, así como para la reacción/separación simultáneas y como soporte de catalizadores heterogéneos.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de la evaluación de un proceso continuo, para un reactor de película líquida descendente (RPLD), acoplado a un módulo con membranas de fibra hueca de polietersulfona (PES). En este reactor la separación del glicerol ocurre simultáneamente con la reacción, mediante el uso de las membranas. Esta técnica de reacción/separación, tiene como objetivo desplazar el equilibrio químico, con el fin de incrementar la conversión y el rendimiento hacia ésteres metílicos comparados con el RPLD sin membranas.

El uso del RPLD acoplado al módulo con membranas, no incrementó la conversión de aceite ni el rendimiento en comparación con el RPLD sin membranas. Sin embargo, la composición másica de la corriente de permeado, confirma la capacidad que tiene esta configuración para remover la mezcla glicerol-metanol. Este tipo de reactor presenta entonces, un gran potencial para su estudio en intensificación de procesos para producción de biodiésel.

Palabras clave: biodiésel, intensificación de procesos, membranas, reactor de película líquida descendente

Abstract

One of the main technologies studied for the production of biodiesel by intensified processes is the use of membranes. Several investigators have evaluated their performance, especially for retention of free and bound glycerol, in the steps of separation and purification of products as well as for the simultaneous reaction and separation-like support of heterogeneous catalysts.

This work presents results of the experimental evaluation of a continuous process for biodiesel production in a falling film reactor (FFR) coupled to polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes (HFM). In that reactor glycerol separation takes place simultaneously with the reaction, through the hollow fiber membranes. This reaction–separation technique seeks shift the reaction equilibrium to the product side, increasing conversion of oil and yield to methyl esters compared to the FFR without membranes.

FFR coupled to HFM modulus, did not increase the conversion of oil or yield, compared to FFR without membranes. However, the mass composition of the permeate stream confirms the capacity of this configuration to remove the mixture glycerol-methanol selectively. In conclusion, this kind of reactor presents a great potential to study process intensification with membranes in biodiesel production.

Keywords: biodiesel, process intensification, membranes, falling film reactor

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XI
Lista de Símbolos y abreviaturas	XII
Introducción	
1. Aspectos generales y estado del arte	5
1.1 Biodiésel.....	5
1.1.1 Química de formación.....	5
1.1.2 Materias primas	7
1.1.3 Principales variables del proceso de producción	9
1.1.4 Procesos industriales convencionales	10
1.1.5 Proceso de producción por enzimas	12
1.1.6 Procesos en condiciones supercríticas.....	13
1.2 Intensificación de procesos en la producción de biodiésel.....	13
1.2.1 Reactores no convencionales	14
1.2.2 Equipos para reacción – separación simultánea	16
1.3 Procesos con membranas en la producción de biodiésel	18
1.3.1 Aspectos generales de las membranas	18
1.3.2 Implementación de la tecnología de membranas	21
2. Selección y caracterización de la membrana de fibra hueca	29
2.1 Selección y caracterización inicial.....	29
2.1.1 Materiales	29
2.1.2 Diseño experimental	31
2.1.3 Resultados y discusión	33
2.2 Resistencia química y propiedades mecánicas de las membranas de fibra hueca	40
2.2.1 Materiales	40
2.2.2 Diseño experimental	41
2.2.3 Resultados y discusión	42
2.3 Caracterización de las propiedades de transporte del módulo con membranas de fibra hueca.....	45
2.3.1 Materiales	45
2.3.2 Diseño experimental	46

2.3.3	Resultados y discusión	50
3.	Evaluación experimental del reactor de película líquida descendente acoplado al módulo con membranas de fibra hueca	57
3.1	Materiales y métodos.....	57
3.2	Diseño Experimental.....	59
3.3	Resultados y discusión	65
4.	Estimación de los costos de producción de biodiésel empleando tecnología de membranas	73
4.1	Metodología	73
4.2	Proceso de producción estimado.....	74
4.3	Resultados	76
4.3.1	Estimación de costos.....	76
4.3.2	Análisis de Rentabilidad	78
	Conclusiones y recomendaciones.....	81
Anexo A.	Determinación del perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases, para el aceite de Jatropha Curcas L.....	85
Anexo B.	Determinación simultánea de ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, utilizando cromatografía de gases	93
Anexo C.	Sistema de reacción para la metanólisis de aceite de Jatropha en un reactor de película líquida descendente, acoplado a un módulo con membranas de fibra hueca	99
Anexo D.	Fabricación del módulo con membranas de fibra hueca	109
	Bibliografía	

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Principales rutas químicas para la producción de biodiésel	6
Figura 1.2. Metanólisis de un Triglicérido.....	7
Figura 1.3. Diagrama de operaciones simplificado de un proceso para la metanólisis de compuestos grasos (<i>Narváez, 2006</i>).....	12
Figura 1.4. Representación esquemática del RPLD (<i>Narváez, 2006</i>).....	16
Figura 1.5. Relación entre fuerza impulsora, morfología y selectividad en procesos industriales de separación por membranas (modificado de <i>Habert et al, 2006</i>).....	19
Figura 1.6. Esquema del proceso de separación con membrana porosa	20
Figura 1.7. Esquema de operación de los procesos con membranas en la producción de biodiésel	22
Figura 2.1. Esquema de la celda estándar de permeación, en acero inoxidable	30
Figura 2.2. Esquema del sistema de permeación presurizado con N ₂	30
Figura 2.3. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PES (M1)	35
Figura 2.4. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PES (M2)	35
Figura 2.5. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PEI (M3)	36
Figura 2.6. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PEI (M4).....	36
Figura 2.7. Permeabilidad hidráulica para las membranas M1 (■) y M2 (◆).....	37
Figura 2.8. Flux de permeado vs. Presión para las membranas M1 (■) y M2 (◆)	38
Figura 2.9. Porcentaje de retención de Na ₂ SO ₄ para las membranas M1 (■) y M2 (◆).....	38
Figura 2.10. Permeabilidad de la membrana M1 a los compuestos presentes en la mezcla reactiva	39
Figura 2.11. Permeabilidad de la membrana M2 a los compuestos presentes en la mezcla reactiva	40
Figura 2.12. Resultados pruebas de tensión para las sustancias evaluadas y ensayo reacción química	43

Figura 2.13. Energía a la ruptura para las membranas de fibra hueca evaluadas.....	43
Figura 2.14. Micrografías de la membrana de fibra hueca expuesta a la solución metanol-NaOH.....	44
Figura 2.15. Permeabilidad del módulo de MFH a los compuestos presentes en la mezcla reactiva	50
Figura 2.16. Coeficiente de permeabilidad (barras) y viscosidad dinámica (♦) para las sustancias puras y las mezclas glicerol – metanol. Temperatura 50°C.....	51
Figura 2.17. Permeabilidad del módulo de MFH – Mezcla Cuaternaria.....	52
Figura 2.18. Porcentaje de retención para la mezcla cuaternaria.....	53
Figura 2.19. Composición del permeado vs TMP	54
Figura 2.20. Composición para las corrientes de alimento y producto. Mezcla Cuaternaria ($\Delta P= 1\text{bar}$)	54
Figura 3.1. Resultados de los experimentos para determinar el flujo.....	61
Figura 3.2. Efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Módulo al 25% LN.....	66
Figura 3.3. Efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Módulo al 70% LN.....	66
Figura 3.4. Efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Relación molar 6:1 ...	67
Figura 3.5. Efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Relación molar 9:1 ...	68
Figura 3.6. Composición para las corrientes de alimento y producto. Reacción Química ($\Delta P= 1\text{bar}$)	69
Figura 3.7. Conversión y rendimiento – RPLD acoplado al módulo con MFH.....	70
Figura 3.8. Conversión y rendimiento – RPLD. Aceites de Palma y Jatropha	71
Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso propuesto para la producción de biodiésel utilizando tecnología de membranas.....	75
Figura 4.2. Comportamiento del VPN en el tiempo de vida del proyecto	79
Figura 4.3. Influencia de la vida útil de las membranas sobre la TIR.....	80

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1. Experimentos para determinar resistencia química y mecánica de la membrana de PES.....	41
Tabla 2.2. Composición porcentual másica de la mezcla cuaternaria	48
Tabla 2.3. Características del módulo con MFH - Ensayos de permeabilidad.....	48
Tabla 2.4. Coeficiente de permeabilidad para los compuestos puros y las mezclas metanol-glicerol.....	51
Tabla 2.5. Coeficientes de permeabilidad para la mezcla cuaternaria	53
Tabla 3.1. Composición y propiedades del aceite de Jatropha empleado.....	58
Tabla 3.2. Diseño de experimentos para la evaluación del RPLD acoplado al módulo con membranas de fibra hueca	63
Tabla 3.3. Características de los módulos con MFH - Ensayos con reacción química.....	64
Tabla 3.4. Composición y propiedades del aceite de Palma empleado para los ensayos.....	71
Tabla 4.1. Principales equipos para el proceso de producción de biodiésel propuesto	74
Tabla 4.2. Cálculo del capital de inversión.....	76
Tabla 4.3. Desglose del capital de inversión. Método Lang Factors	76
Tabla 4.4. Precios de las materias primas y productos.....	77
Tabla 4.5. Costos por mano de obra.....	77
Tabla 4.6. Costos fijos	78
Tabla 4.7. Balance de materia global para el proceso	78
Tabla 4.8. Flujo de caja del proyecto (millones USD)	79

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidades
∇E	Gradiente de potencial eléctrico	V
∇P	Gradiente de presión	bar
∇C	Gradiente de concentración	mol l ⁻¹
J	Flux de permeado - Ecuación 1.1	m ³ h ⁻¹ m ⁻² bar
A	Constante de proporcionalidad - Ecuación 1.1	m ³ h ⁻¹ m ⁻²
Δz	Espesor de la membrana - Ecuación 1.2	m
r	Radio medio de los poros - Ecuación 1.3	m
L_p	Coficiente de permeabilidad - Ecuación 1.4 y 1.5	m ³ h ⁻¹ m ⁻² kg h ⁻¹ m ⁻²

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidades
$\nabla \mu$	Gradiente de potencial químico	J kg ⁻¹
ε	Porosidad superficial de la membrana - Ecuación 1.3	--
μ	Viscosidad de la solución - Ecuación 1.3	Pa s
τ	Tortuosidad de los poros - Ecuación 1.3	--

Subíndices

Subíndice	Término
h	Hidráulica
p	Permeabilidad

Abreviaturas

Abreviatura	Término
RPLD	Reactor de película líquida descendente
MFH	Membranas de fibra hueca
PAM	Laboratorio de procesos con membranas
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
FAME	Fatty acid methyl esters – Ésteres metílicos de ácidos grasos
AGL	Ácidos grasos libres
TG	Triglicéridos
DG	Diglicéridos
MG	Monoglicéridos
EM	Ésteres metílicos
G	Glicerina / Glicerol
DMC	Dimetil carbonato
DEC	Dietil carbonato
UF	Ultrafiltración
TMP	Presión transmembranal (ΔP)
PAN	Poliacrilonitrilo
MWCO	Molecular weight cut-off
PDMS	Polidimetilsiloxano
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FFA	Ácidos grasos libres
PVA	Alcohol polivinílico
HT	Hidrotalcita
PTSA	Ácido paratoluensulfónico
UFRJ	Universidad Federal de Rio de Janeiro
PTFE	Politetrafluoroetileno
PEI	Polieterimida
GL	Glicéridos (TG + DG + MG)

Introducción

En las últimas décadas se han implementado políticas de estado a nivel mundial, que comprometen a los gobiernos con la producción de energía a partir de fuentes renovables. En Colombia, desde 2004 vienen implementándose una serie de políticas que promueven la producción y hacen obligatorio el uso de biocombustibles¹. En el caso específico del biodiésel, estas políticas impulsaron el crecimiento de las industrias de aceite y biodiésel de palma, con incremento en la producción del 31% y 197%, respectivamente, para el periodo 2009 a 2013 (*Fedebiocombustibles, 2014*). De igual forma en el contexto mundial, la producción de biodiésel va en aumento, alcanzando 23,0 millones de toneladas en 2013 (*REN21, 2014*) donde Colombia ocupa el décimo lugar con una participación del 2,3%.

Según la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo de las Naciones Unidas, el crecimiento en la producción de biocombustibles continuará en la próxima década (*The Organization for Economic Co-operation and Development – OECD, 2013*). Sin embargo, dicho crecimiento se encuentra condicionado a las decisiones políticas que adopten los organismos nacionales o regionales, frente al uso de los terrenos agrícolas. Por ejemplo, el Consejo de la Unión Europea restringió los estímulos brindados para la producción de biocombustibles de primera generación, es decir, los que se producen a partir de materias primas que modifican el uso de la tierra y que son utilizados para alimentación humana. Con ello se busca garantizar el abastecimiento alimenticio, al igual que estimular la producción de biocombustibles de segunda y tercera generación (*Consejo de la Unión Europea, 2012*).

Por otro lado, el crecimiento de la industria de biodiésel enfrenta retos tecnológicos. Los procesos convencionales para su producción presentan inconvenientes asociados al uso de catalizadores homogéneos y a la limitación impuesta por el equilibrio químico de la reacción

¹ Congreso de la República de Colombia, Ley 693 de 2004 y Ley 939 de 2004.

de transesterificación. Dichos inconvenientes incrementan el impacto ambiental del proceso y afectan negativamente la viabilidad económica del mismo, haciéndolo también dependiente de los subsidios brindados por el estado (*VanGerpen, 2005; Narváez, 2006; Kiss et al., 2012*).

Actualmente existen varias investigaciones que buscan mejorar los procesos de producción de biodiésel, optimizando la etapa de reacción, y aumentando la eficiencia de las etapas de separación y purificación del producto principal, con un menor consumo de energía. Entre las principales tecnologías desarrolladas, están el uso de reactores no convencionales, la implementación de etapas de reacción y separación simultánea (destilación y extracción reactivas), procesos en condiciones supercríticas y el uso de la tecnología de membranas (*Qiu et al., 2010; Atadashi et al., 2011; Kiss et al., 2012; Shuit et al., 2012*).

El grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, ha venido desarrollando en los últimos años proyectos de investigación que buscan mejorar el proceso de producción de biodiésel. Los trabajos desarrollados por Narváez (*Narváez et al., 2009*) y Cadavid (*Cadavid et al., 2013*), demostraron que los reactores de película líquida descendente (RPLD) pueden ser usados para producir biodiésel, superando las restricciones de transferencia de masa que tiene el proceso y facilitando la separación posterior de los productos. Cuando se opera en co-corriente, las limitaciones del equilibrio químico obligan a realizar varias etapas de reacción, con separaciones intermedias, disminuyendo la productividad del proceso. Por otra parte, la operación en contracorriente permite obtener biodiésel con las especificaciones de la normatividad vigente, en una sola etapa de reacción. Sin embargo, este tipo de configuración presenta inconvenientes relacionados con la estabilidad de la operación, lo que dificulta su control.

Una alternativa para superar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico, es la combinación del RPLD operado en co-corriente con la tecnología de membranas, la cual permitiría la separación simultánea de uno de los productos, desplazando el equilibrio. Las membranas de fibra hueca (MFH) se ajustan conceptual y físicamente a la configuración del RPLD y los resultados obtenidos previamente demuestran que tienen el potencial para retirar selectivamente la mezcla glicerol-metanol.

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar a escala banco las variables asociadas al proceso de producción de biodiésel, empleando un RPLD acoplado a un módulo con membranas de fibra hueca. Primero se realizó la selección y caracterización de la membrana por parte del equipo de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Posteriormente se determinaron las propiedades de resistencia química y mecánica para la membrana seleccionada, estableciendo el efecto de la mezcla reactiva y de las condiciones de operación. Después de esto, se determinaron las propiedades de transporte de la membrana a los compuestos aceite, metanol, biodiésel y glicerol, y sus mezclas. Luego, se evaluó el efecto del flujo de alimentación de aceite en un RPLD sin membranas, con el fin de determinar el flujo de operación para los ensayos con el módulo. Finalmente se llevaron a cabo ensayos en el RPLD acoplado al módulo con membranas, evaluando el efecto de la longitud de la zona de reacción-separación y la relación molar metanol-aceite, sobre la composición del producto, y sobre la conversión y el rendimiento en el sistema de reacción de banco.

En el primer capítulo se describen los principios básicos y el estado del arte para la producción de biodiésel, se resumen las tecnologías de producción actuales y se aborda el tema de la intensificación de procesos para producción de biodiésel, haciendo énfasis en el RPLD y en los procesos que utilizan membranas. En el segundo capítulo, se describen los procedimientos y resultados de las pruebas que permitieron seleccionar y caracterizar la membrana que se utilizó en la fabricación del módulo. Un tercer capítulo recoge los procedimientos y resultados de los ensayos de producción de biodiésel en el RPLD, con y sin membranas, y los resultados de las pruebas de caracterización del producto. En el capítulo cuatro, se describe y desarrolla un método básico para la determinación de los costos de producción, utilizando la tecnología de membranas con la configuración que dio un mejor resultado. Finalmente se encuentran a manera de anexos, la descripción de la estandarización de los métodos para determinación del perfil de ácidos grasos y composición de biodiésel por cromatografía de gases, las características y los planos del equipo empleado (reactor a escala banco) y la descripción para la fabricación del módulo con membranas de fibra hueca.

El presente trabajo hace parte del proyecto “Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva, utilizando un módulo de membrana de fibra hueca”, financiado por la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, y desarrollado en

conjunto entre el Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá y el Laboratorio de Procesos con Membranas (PAM) del programa de Ingeniería Química COPPE (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia) de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil. También hace parte del proyecto “Investigación tecnológica del uso de aceite de *Jatropha Curcas* como combustible alternativo para uso en motores encendidos por compresión, en Carbones del Cerrejón Ltda”, financiado por COLCIENCIAS y Carbones del Cerrejón Ltda y desarrollado por los grupos de investigación en “Combustibles Alternativos, Energía y Protección del Medio Ambiente” y “Procesos Químicos y Bioquímicos” de los departamentos de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, e Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

1. Aspectos generales y estado del arte

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por su nombre en inglés) son productos de alta importancia para la industria química, ya que han desplazado gradualmente el uso de los ácidos grasos como materia prima, en la producción de especialidades como ésteres metílicos sulfonados, alcoholes grasos sulfatados, alcoholes grasos etoxilados, jabones metálicos, aminas y amidas grasas, resinas alquídicas, etc. Estos productos pueden emplearse en formulaciones de agentes de actividad superficial, grasas y lubricantes, explosivos, agroquímicos, productos farmacéuticos, recubrimientos, tintas, solventes, adhesivos, etc. (Cadavid, 2012). Sin embargo, la creciente demanda de energía a nivel global, la poca disponibilidad a largo plazo de los combustibles de origen fósil y la necesidad de hallar fuentes de energía renovables que minimicen el impacto ambiental, han impulsado el uso de los FAME como biocombustible (biodiésel), constituyéndolo como su principal aplicación en la última década (Narváez, 2006; Ashraful et al., 2014).

1.1 Biodiésel

El biodiésel es una mezcla de mono alquil ésteres de ácidos grasos, obtenida a partir de la transformación química de materias primas renovables de origen natural, principalmente aceites y grasas. Este biocombustible puede emplearse en motores de combustión interna, mezclado o no, con el diésel derivado del petróleo. Cuando se emplea metanol en su proceso de producción, el biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (Cadavid, 2012).

1.1.1 Química de formación

El biodiésel se produce principalmente por tres rutas químicas (Figura 1.1): transesterificación o alcoholisis de aceites y/o grasas con un alcohol de cadena corta, principalmente metanol; esterificación de ácidos grasos con el mismo tipo de alcoholes y

transesterificación de aceites y/o grasas con ésteres de ácidos carboxílicos, principalmente acetato de metilo en condiciones supercríticas (*Campanelli et al., 2010; Saka et al., 2010; Goembira et al., 2012, 2013*). No obstante, en la actualidad la mayor parte del biodiésel que se produce en el mundo, se obtiene por la ruta de la metanólisis de aceites vegetales (*Cadavid, 2012*).

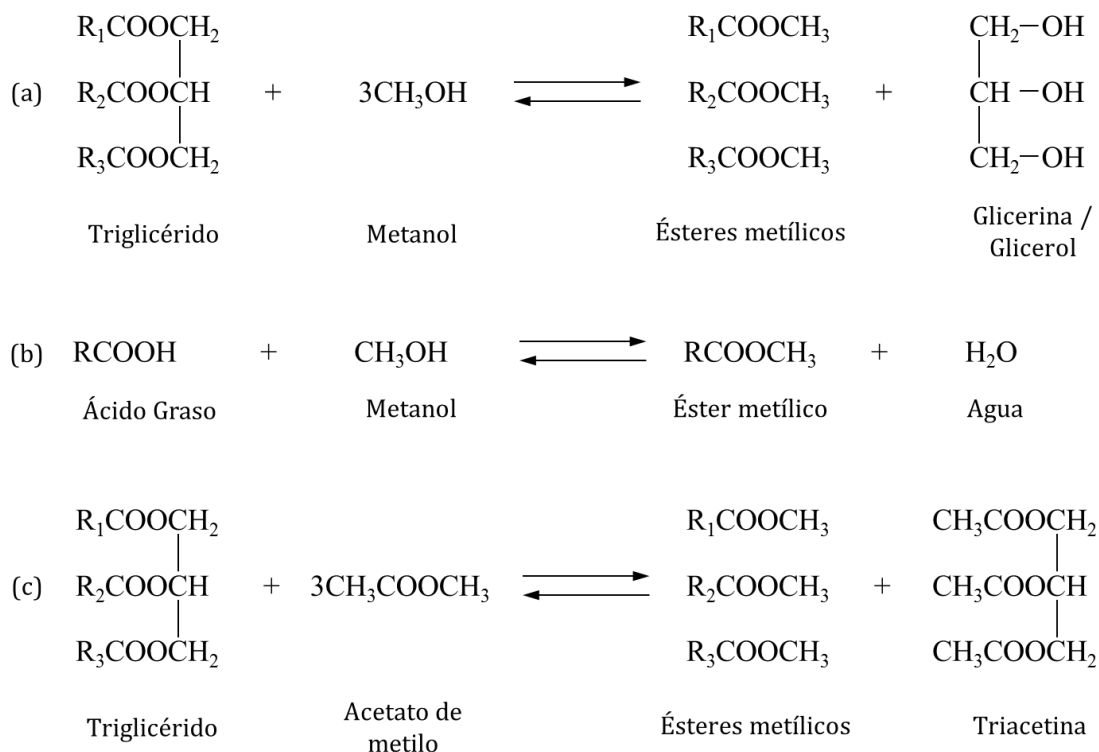


Figura 1.1. Principales rutas químicas para la producción de biodiésel: Metanólisis (a), esterificación (b) y transesterificación con acetato de metilo (c)

La metanólisis de un triglicérido (Figura 1.2) es el resultado de tres reacciones reversibles consecutivas (*Freedman et al., 1986*): metanólisis parcial del triglicérido (TG) para formar el diglicérido (DG), metanólisis parcial del DG para formar el monoglicérido (MG), y metanólisis parcial del MG para formar glicerol (G). En cada una de las etapas se forma una molécula de éster metílico (EM).

En cuanto al tipo de catalizador, la producción de biodiésel puede ser ácida (homogénea o heterogénea), alcalina (homogénea o heterogénea), enzimática y en condiciones supercríticas (*Fukuda et al., 2001*). La más empleada industrialmente es la metanólisis con catálisis alcalina

homogénea, porque permite alcanzar mayores conversiones en menor tiempo (*Freedman et al., 1986; Vicente et al., 2004*).

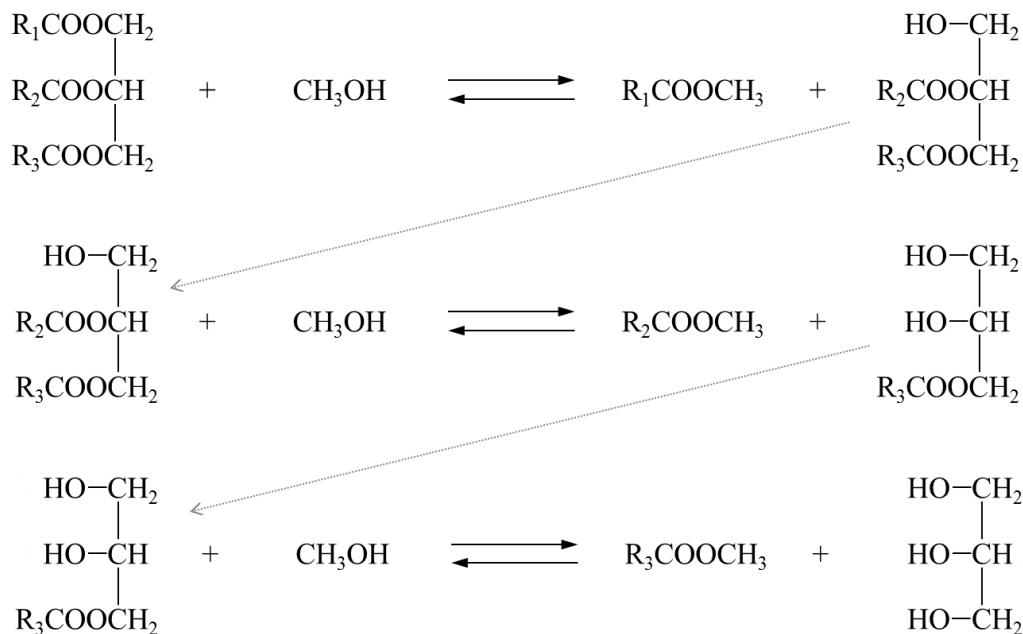


Figura 1.2. Metanólisis de un Triglicérido

Los catalizadores alcalinos homogéneos utilizados para la producción de biodiésel, son los metóxidos, etóxidos, propóxidos y butóxidos de sodio y potasio, los hidróxidos de sodio y potasio, y los hidruros de sodio y potasio (*Ma et al., 1999; Fukuda et al., 2001*). Los más empleados a nivel industrial, son los metóxidos de sodio y potasio, pero es frecuente emplear hidróxido de sodio disuelto en metanol, que si bien tiene actividad catalítica ligeramente inferior, el costo y el efecto corrosivo son menores, así mismo el producto obtenido empleando los respectivos hidróxidos cumple con los estándares de la Unión Europea, a pesar que tenga menores rendimientos que los metóxidos (*Freedman et al., 1986; Vicente et al., 2004*).

1.1.2 Materias primas

La principal materia prima para la producción de biodiésel, es una fuente de triglicéridos. Éstos se pueden obtener a partir de aceite vegetal, grasa animal, aceites extraídos de algas y fuentes de bajo valor como aceite de cocina, grasas y jabones (*Yate S., 2013*). Por otra parte, la disponibilidad de dicha fuente de triglicéridos, es la que se impone para determinar la

materia prima a emplear. Así en Europa la producción de biodiésel es principalmente a partir de aceite de colza y girasol, en países tropicales predomina el aceite de palma y en los Estados Unidos, el aceite de soya y la grasa animal (*Lakoh et al., 2008*).

La producción de biodiésel a partir de aceites comestibles o de primera generación, ha causado discusiones acerca del riesgo que representa para la seguridad alimentaria, por el incremento en los precios de este tipo de aceites; y para la biodiversidad, por la extensión de éste tipo de cultivos. Por ello, en los últimos años se han incrementado del número de investigaciones en el uso de aceites vegetales no comestibles, también conocidos como materias primas de segunda generación, que se consideran como posibles sustitutos de los aceites comestibles para la producción de biodiésel en el corto plazo (*Ashraf et al., 2014; Yunus et al., 2014*). En el presente trabajo se utiliza como materia prima aceite de *Jatropha curcas* L., ya que trabajos previos del grupo de investigación, encontraron que dicho aceite produce biodiésel de acuerdo a la normatividad vigente², sin ningún o con pocos pre-tratamientos (*Yate S., 2013*).

Con respecto al alcohol, el metanol es el más empleado tanto en los estudios a nivel laboratorio, como a escala industrial. En algunas investigaciones se han empleado alcoholes de mayor peso molecular como etanol, butanol, propanol e isopropanol (*Freedman et al., 1984; Sanli et al., 2008; da Silva et al., 2010; Aransiola et al., 2014*). Sin embargo, el metanol presenta varias ventajas comparado con estos alcoholes: menor costo, condiciones de proceso menos exigentes, mayor facilidad para la disolución del catalizador y operaciones de separación y purificación de los productos, más sencillas. Pese a lo anterior, el uso de etanol y butanol presenta especial importancia, ya que la producción de biodiésel con estos alcoholes se basaría totalmente en el uso de recursos renovables, lo que impulsa la investigación en el uso de este tipo de alcoholes (*Moser, 2009; Aransiola et al., 2014*). Por su parte, la etanólisis de aceites y grasas ocurre a menor velocidad que la metanólisis, debido a que a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada en el alcohol, su reactividad disminuye, por tanto entre mayor es el número de carbonos de la cadena, menor es la reactividad del

² Estándar ASTM D6751-10: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock B100 for Middle Distillate Fuels y Norma DIN14214-10: Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods.

intermedio (anión alcóxido) que se forma para la transesterificación (Moser, 2009). Otro inconveniente respecto al uso del etanol, se refiere a la formación de emulsiones y geles más estables que dificultan las operaciones de separación y purificación (Zhou et al., 2006a). El uso de butanol hace que la reacción ocurra en una sola fase, superando las limitaciones de la transferencia de masa, sin embargo esto hace que las reacciones reversibles se favorezcan, disminuyendo la conversión y el rendimiento (Zhou et al., 2006a; b). De otro lado, la separación y purificación de los productos de la reacción de butanólisis se hace más difícil.

1.1.3 Principales variables del proceso de producción

De acuerdo con los resultados de diferentes investigaciones, las variables que más influyen sobre la metanólisis de compuestos grasos empleando catalizadores alcalinos homogéneos son:

- **Temperatura:** Freedman y colaboradores estudiaron la influencia que tiene aumentar la temperatura sobre la velocidad de reacción. Realizaron ensayos a 32, 45 y 60°C, con NaOH como catalizador y relación metanol-aceite 6:1. Los resultados muestran que el contenido de ésteres metílicos después de 0,1 horas de reacción es de 64%, 87% y 94% respectivamente. Sin embargo, después de una hora de reacción, el contenido fue el mismo para los ensayos a 60 y 45°C, y solo ligeramente inferior para los ensayos a 32°C (Freedman et al., 1984). Con el fin de reducir los tiempos de residencia en los equipos de reacción, la alcoholólisis de compuestos grasos se realiza a temperaturas cercanas a la de ebullición del alcohol, que sería la más alta posible, ya que la mayoría de procesos se llevan a cabo a presión atmosférica.
- **Contenido de agua y ácidos grasos libres en las materias primas:** El agua puede entrar al medio reaccionante con las materias primas en forma de humedad, y/o generarse durante el proceso de formación del metóxido (mezcla metanol-catalizador), o por la neutralización de los ácidos grasos libres con el catalizador alcalino. Un porcentaje tan bajo como 0,3% en peso de agua en la mezcla reaccionante, reduce la producción de ésteres metílicos y glicerol (Narváez, 2006).

Los compuestos grasos utilizados como materias primas deben tener valor ácido menor a 1 mg KOH g⁻¹, y todos los materiales deben estar libres de agua (*Freedman et al., 1986; Fukuda et al., 2001*). Los ácidos grasos libres son neutralizados por el catalizador alcalino, produciendo jabones, que a su vez emulsifican la fase glicerínica en la fase oleosa, dificultando las operaciones de separación y purificación de los productos. Al mismo tiempo incrementan el consumo de catalizador y la carga contaminante, ya que los jabones salen del proceso junto con el glicerol (*Ma et al., 1999*).

- **Porcentaje de catalizador:** El uso de catalizadores alcalinos homogéneos en el intervalo de 0,5% a 1% en peso con respecto al de aceite, produce conversiones del 94% al 99% de los aceites hacia ésteres metílicos. Porcentajes mayores al 1% presentan dificultades en las operaciones de separación, por la formación de geles en la fase rica en glicerol (*Srivastava et al., 2000; Narváez, 2006*).
- **Relación molar metanol-aceite:** A medida que aumenta la relación molar, disminuye la cantidad de mono, di y triglicéridos, y se incrementa la producción de ésteres metílicos. Los resultados de Ma y colaboradores, establecieron que el intervalo práctico para la relación molar metanol - aceite está entre 3,3:1 y 5,25:1. Relaciones molares mayores a 5,25:1 no mejoran la concentración de ésteres metílicos (*Ma et al., 1999*). Esto concuerda con el trabajo de Srivastava y colaboradores, quienes establecieron que relaciones superiores a 6:1, no incrementan la producción, pero si dificultan las operaciones de separación y purificación (*Srivastava et al., 2000*).

1.1.4 Procesos industriales convencionales

Las principales etapas involucradas en los procesos industriales convencionales para la producción de biodiésel, se esquematizan en la Figura 1.3. Inician con la disolución del catalizador en el metanol, utilizando tanques agitados provistos de sistemas de calentamiento. Así mismo al compuesto graso se le hace un tratamiento con el fin de reducir el contenido de ácidos grasos libres (AGL) y la humedad, este tratamiento puede corresponder a una refinación química, refinación física o a un proceso de esterificación de

los AGL. Este último es el preferido, ya que transforma los AGL en productos, reduciendo las pérdidas de materia prima.

Las corrientes de la mezcla metanol-catalizador y el compuesto graso tratado, se llevan a un reactor donde se realiza la transesterificación o alcoholólisis. Estos equipos son generalmente tanques agitados, que buscan dispersar la fase alcohólica en la fase oleosa, para reducir los efectos de la transferencia de masa en la cinética de la reacción. En cuanto al tipo de proceso, éste varía de acuerdo al volumen de producción, siendo recomendados los procesos continuos para una producción mayor a 4 millones de litros por año de biodiésel (*VanGerpen, 2005*).

La mezcla efluente del reactor se separa por diferencia de densidades en separadores bifásicos horizontales, verticales o en centrífugas. Ambas fases se someten a destilación para retirar el metanol en exceso y posteriormente se alimentan a una etapa donde se retira el catalizador. La fase rica en ésteres metílicos puede ser purificada utilizando un proceso húmedo o un proceso seco. En el primero el catalizador se neutraliza con un ácido inorgánico en solución acuosa diluida, al mismo tiempo que transforma los jabones que pudieran producirse, en AGL. Esta mezcla se separa de nuevo por diferencia de densidades y la fase orgánica (rica en ésteres metílicos) se lava con agua. Finalmente la fase orgánica lavada, se somete a un proceso de secado para retirar el agua que se hubiera arrastrado. En la opción de purificación en seco, se utiliza una tierra adsorbente como Magnesol® o Trysil®, que retiene el catalizador y los jabones; luego la mezcla se filtra y se obtiene el biodiésel y un producto sólido (torta) con un contenido entre el 0,5% y el 2% en peso de biodiésel (*Cadavid, 2012*).

Los procesos industriales actuales, se encuentran limitados principalmente por cinco factores, que han sido objeto de investigación en los últimos años (*VanGerpen, 2005; Narváez, 2006; Qiu et al., 2010; Kiss et al., 2012; Jurac et al., 2013*):

- i. Se requiere que el proceso tenga alta conversión y rendimiento, sin embargo éstos se encuentran limitados por el equilibrio químico, lo cual hace necesarias varias etapas de reacción – separación.
- ii. El costo de las materias primas y su calidad, sumado al uso de materias primas de primera generación, plantean limitantes a la viabilidad económica del proceso. La baja

calidad de las materias primas, por ejemplo, hace necesario un mayor número de etapas de adecuación que limiten la pérdida de las mismas.

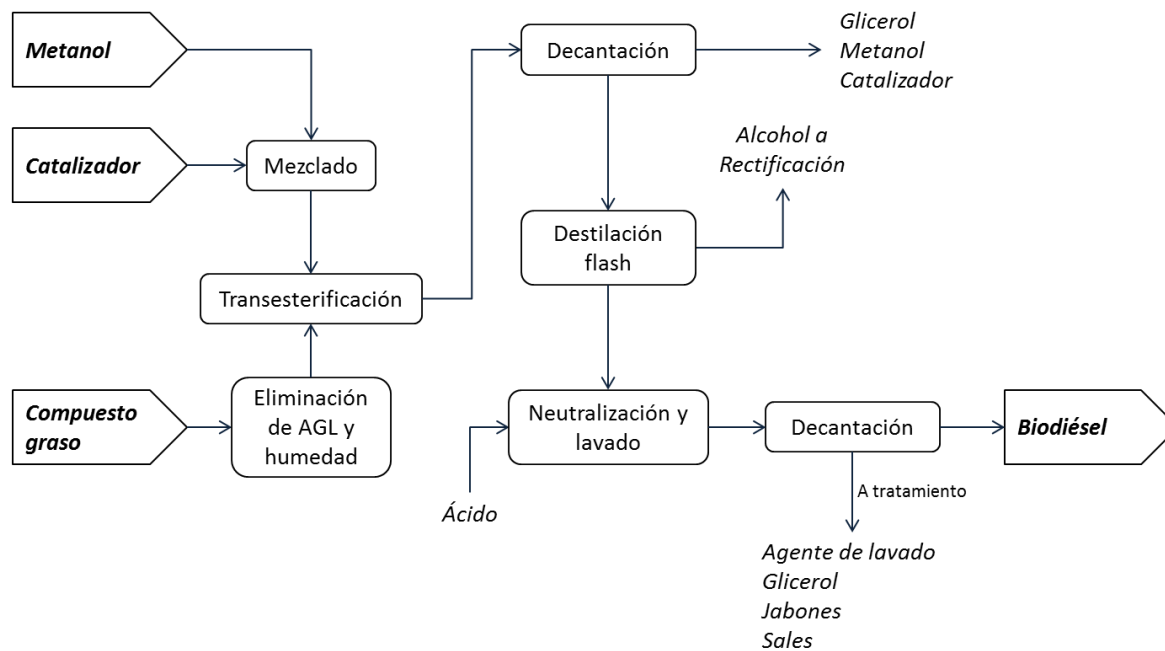


Figura 1.3. Diagrama de operaciones simplificado de un proceso para la metanólisis de compuestos grasos (Narváez, 2006)

- iii. Por efecto del catalizador alcalino, durante la reacción se pueden formar jabones y geles, lo cual dificulta las etapas posteriores de separación del glicerol.
- iv. Se requiere dispersar la fase alcohólica en la fase oleosa para disminuir los efectos de la transferencia de masa en la cinética.
- v. En la purificación húmeda se consumen grandes cantidades de agua para lavado, lo cual genera un gran efluente que se debe tratar; así mismo la purificación seca produce tierras contaminadas con jabones, catalizador y biodiésel, que también deben recibir un tratamiento adecuado.

1.1.5 Proceso de producción por enzimas

Los procesos enzimáticos para producción de biodiésel, sobresalen por sus bajos requerimientos de energía, ya que la reacción se lleva a cabo a condiciones de presión atmosférica y temperaturas entre 50 y 55°C (Kiss *et al.*, 2012). Las enzimas más utilizadas en

este tipo de procesos son las lipasas. Éstas son capaces de catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación, por lo que no presentan problemas con materias primas que tienen elevados contenidos de ácidos grasos libres. Así mismo, el uso de enzimas facilita las operaciones de purificación del producto, ya que no requieren etapas de neutralización y lavado. Sin embargo, las lipasas presentan una alta sensibilidad a los alcoholes, especialmente al metanol, perdiendo rápidamente su actividad catalítica, por lo cual se deben adicionar cosolventes o utilizar los respectivos acetatos en vez de alcoholes (*Shimada et al., 2002*). Adicionalmente, los bajos rendimientos y largos tiempos de reacción de los procesos enzimáticos actuales, reducen su posibilidad de desplazar los procesos industriales convencionales (*Kiss et al., 2012*).

1.1.6 Procesos en condiciones supercríticas

Los procesos en condiciones supercríticas presentan fuertes ventajas, ya que no requieren el uso de catalizadores y, a las condiciones de reacción, los inconvenientes debidos a la transferencia de masa son suprimidos por completo. Este tipo de procesos tampoco depende de materias primas de alta calidad. Sin embargo, las condiciones de operación son severas, con temperaturas superiores a los 240°C y presiones mayores a 80 bar, lo cual requiere una alta inversión inicial en equipos especializados (*Kiss et al., 2012*). Las conversiones reportadas, son superiores al 95%, con tiempos de residencia alrededor de 2 minutos (*Lee et al., 2010*). Aunque este tipo de procesos presenta altos costos de operación, estos podrían reducirse implementando un sistema de integración energética (*Glisic et al., 2009*).

1.2 Intensificación de procesos en la producción de biodiésel

La intensificación de procesos consiste en cualquier desarrollo en el área de la Ingeniería Química, que genere una tecnología sustancialmente más pequeña, más limpia, más segura y más eficiente energéticamente que las convencionales (*Stankiewicz et al., 2000*). Actualmente, existen varias investigaciones que buscan mejorar los procesos de producción de biodiésel, modificando los equipos utilizados en etapa reacción, y aumentando la eficiencia de las etapas de separación y purificación del producto principal, con un menor

consumo de energía. Entre las principales tecnologías desarrolladas están el uso de reactores no convencionales, la implementación de equipos con etapas de reacción y separación simultánea (destilación y extracción reactivas), y la aplicación de la tecnología de membranas (Qiu *et al.*, 2010; Atadashi *et al.*, 2011; Kiss *et al.*, 2012; Shuit *et al.*, 2012).

1.2.1 Reactores no convencionales

Son equipos que tienen como objetivo alcanzar altas conversiones y rendimientos en la reacción, con un menor tiempo de residencia. Las tecnologías utilizadas procuran disminuir los efectos de la transferencia de masa del proceso, con un menor consumo energético, y operar de forma continua (Qiu *et al.*, 2010).

Barnard y colaboradores (Barnard *et al.*, 2007), utilizaron un equipo continuo de mezcla por microondas, para producir biodiésel a partir de aceite de soya y metanol. El equipo se operó a una temperatura de 50°C, relación molar 6:1 y 1% en peso de catalizador. Las condiciones óptimas reportan una conversión del 99%, con un tiempo de residencia menor a 2 minutos.

Por su parte, Lodhar y colaboradores (Lodhar *et al.*, 2007) utilizaron un equipo de rotación tubular, alcanzando conversiones mayores al 98%, con un tiempo de residencia de 40 segundos, operando a temperaturas entre 40 y 60°C.

Un microreactor capilar con diámetros interiores de 0,25 y 0,53 mm, fue evaluado por Sun y colaboradores (Sun *et al.*, 2008). Para ello, utilizaron aceite de colza sin refinar y aceite de semilla de algodón como materias primas. La reacción fue catalizada con KOH en proporción másica de 1% con respecto al aceite y el reactor se operó a una temperatura de 60°C, con relación molar de 6:1. Las condiciones óptimas les permitieron alcanzar un rendimiento hacia ésteres metílicos del 99,4%, con un tiempo de residencia de 5,89 minutos.

Boucher y colaboradores (Boucher *et al.*, 2009), utilizaron como materia prima aceite de canola usado y pretratado, en un mezclador estático acoplado a un separador de fases laminar. La reacción fue catalizada con hidróxido de potasio disuelto en metanol, en relación másica de 1,3% con respecto al aceite. Las condiciones de operación del equipo fueron:

temperaturas entre 40 y 50°C y relación molar de 6:1. Los resultados muestran conversiones superiores al 99% y rendimientos entre el 70 y 99% en la separación del glicerol producido.

Por otro lado, Wen y colaboradores (*Wen et al., 2009*) reportan un rendimiento del 99,5%, con un tiempo de residencia de 28 segundos, para un microreactor en zigzag, utilizando aceite de soya como materia prima. Las condiciones de operación fueron: temperatura 56°C, relación molar 9:1 y 1,2% de KOH en peso como catalizador.

Un reactor que utiliza la cavitación para el mezclado, fue patentado por Kozyuk y colaboradores (*Kozyuk, 2009*). Ellos reportan conversiones hacia alquil ésteres mayores al 90%, con tiempos de residencia del orden de microsegundos. Los autores reportan que bajo las condiciones óptimas, se alcanzó una conversión del 99%, operando a una temperatura de 60°C y relación molar 6:1.

Reactor de Película Líquida Descendente

El reactor de película líquida descendente (RPLD), es un dispositivo mecánico que permite la transferencia de masa de por lo menos un componente entre dos fases líquidas inmiscibles. Uno de los líquidos (fase retenida) humedece preferencialmente un conjunto de fibras extendidas linealmente a lo largo del eje del reactor y llenan el área transversal del conducto que las contiene. El otro líquido (fase continua) fluye sobre el primero arrastrándolo y creando una película sobre las fibras. La transferencia de masa puede ser el resultado de la diferencia en la concentración entre las fases, o consecuencia de una reacción química en la interfase. Los efluentes del reactor se separan por medio de un decantador (*Clonts, 1973, 1976*). La Figura 1.4 muestra esquemáticamente el RPLD.

Los resultados obtenidos por Narváez (*Narváez, 2006*), demuestran que es posible producir ésteres metílicos en un RPLD, en un esquema de producción continuo. Las principales ventajas del uso de este reactor son la disminución del tiempo de residencia en la operación de decantación y la reducción en la inversión inicial, y en los costos operativos (ahorro de energía que consumen los equipos de agitación tradicionales). Estas ventajas se deben a que el área interfacial se crea sin necesidad de dispersar una fase en la otra.

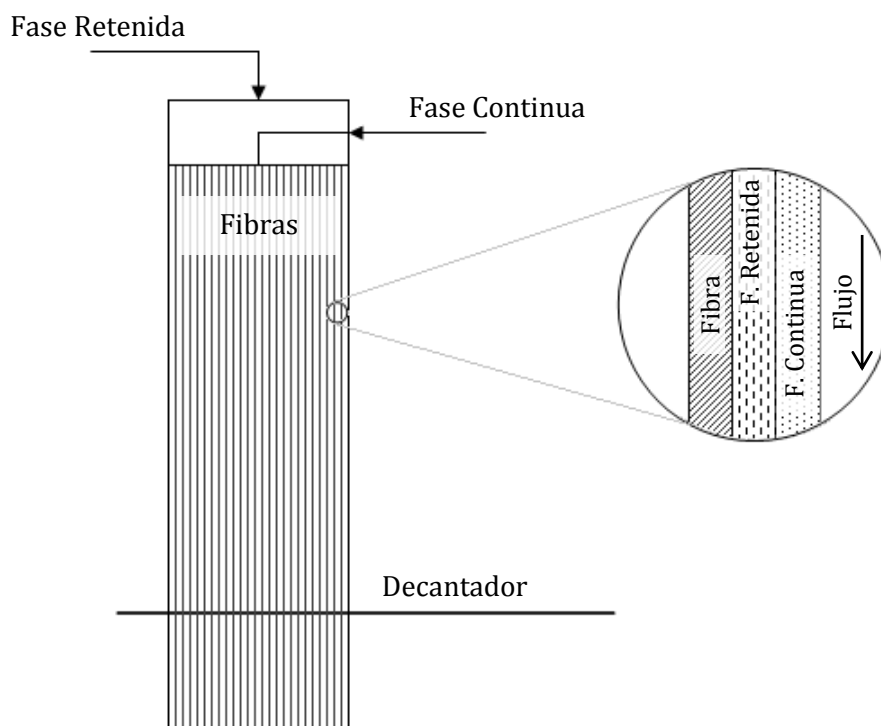


Figura 1.4. Representación esquemática del RPLD (Narváez, 2006)

El trabajo de Cadavid (Cadavid, 2012), muestra que puede obtenerse biodiésel con las especificaciones de la normatividad vigente, en una sola etapa de reacción en un RPLD operado en contracorriente. Sin embargo este tipo de configuración presenta inconvenientes relacionados con la estabilidad de la operación, lo cual dificulta su control. En el caso de la operación en co-corriente, las limitaciones del equilibrio químico, obligan a realizar varias etapas de reacción, con separaciones intermedias, que disminuyen la productividad del proceso.

1.2.2 Equipos para reacción – separación simultánea

Los equipos con etapas de reacción y separación simultánea, buscan aprovechar las diferencias en las propiedades físicas de las especies químicas presentes, para inducir una separación que desplace el equilibrio químico y permita alcanzar mayores conversiones y rendimientos, al mismo tiempo que disminuyen, y en algunos casos eliminan, los procesos de separación y purificación. Aunque la tecnología de membranas se encuentra dentro de éste

campo, se describirá con detalle más adelante, por ser la que se utilizó en el desarrollo del presente trabajo.

Destilación Reactiva

He y colaboradores (*He et al., 2006*), utilizaron un equipo de destilación reactiva a escala laboratorio, acoplado a un pre-reactor, operando a 65°C en la columna, una relación molar metanol-aceite de 4:1 y 1% en peso de catalizador. Los resultados reportados son 95% de conversión, 94,4% de rendimiento hacia ésteres metílicos y 0,9% en peso de metanol en la corriente de producto.

Por su parte, da Silva y colaboradores (*da Silva et al., 2010*) evaluaron la producción de biodiésel a partir de aceite de soya y bioetanol, en una columna de destilación reactiva semi-batch, con un sistema de pre-reacción. Se reporta una conversión del 94,86%, con un tiempo de residencia de 6 minutos, para una temperatura de operación de 78°C, 1,5% en peso de catalizador y relación molar 6:1.

Extracción Reactiva

Su y colaboradores (*Su et al., 2007*), proponen el uso de dimetil carbonato (DMC) o dietil carbonato (DEC) como solvente, en una operación simultánea de extracción - transesterificación *in situ*, utilizando una lipasa como catalizador. Los resultados reportan la producción de ésteres metílicos y ésteres etílicos con rendimientos del 95,9% y 94,5% respectivamente, utilizando semillas de *Jatropha Curcas L.*, como fuente de triglicéridos.

Por su parte, Kasim y Harvey (*Kasim et al., 2011*), también utilizaron semillas de *Jatropha Curcas L.*, y evaluaron la extracción reactiva, pero utilizaron transesterificación básica *in situ*. Las condiciones óptimas encontradas fueron un tamaño de partícula de semilla menor a 0,71 mm, agitación de 300 rpm, temperatura de reacción 30°C, tiempo de residencia 30 minutos y 11,1% en peso de catalizador, con una relación molar aceite metanol de 400:1.

1.3 Procesos con membranas en la producción de biodiésel

La aplicación industrial de los procesos de separación con membranas, acoplados a los procesos de reacción, ha tomado gran importancia en los últimos años. Los reactores con membranas, combinan las etapas de reacción y separación en una misma unidad, donde uno de los objetivos es de superar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico, removiendo alguno de los productos, con un bajo o casi nulo consumo de energía (*Atadashi et al., 2011; Kiss et al., 2012; Shuit et al., 2012; Abels et al., 2013; Aransiola et al., 2014*).

1.3.1 Aspectos generales de las membranas

Una membrana es una interfase delgada, que regula el transporte de una o varias especies químicas, entre las fases en contacto con ella (*Habert et al., 2006; Baker, 2012*). Sus propiedades de transferencia de masa, dependen de la morfología y de la fuerza impulsora que actúa para el transporte. La Figura 1.5 muestra las diferentes morfologías de las membranas, la fuerza impulsora que aplica en cada caso y su relación con la selectividad, en los principales procesos industriales de separación por membranas que existen en la actualidad (se excluyen los procesos de diálisis y electrodiálisis).

De acuerdo a su morfología, las membranas pueden ser clasificadas en dos grandes categorías: densas y porosas. Las características físico-químicas de la especie a separar y las condiciones de operación del proceso, son las que van a definir la utilización de cada una. Si una membrana presenta las mismas características morfológicas en todo su espesor, se dice que es una membrana isotrópica, en caso contrario se denominan anisotrópicas. Estas últimas se caracterizan por presentar una región muy fina ($\sim 1\mu\text{m}$) denominada piel, que es la que actúa como barrera selectiva, soportada en una estructura porosa que le proporciona resistencia mecánica. Si ambas regiones de la membrana (piel y soporte) están fabricadas del mismo material, se dice que la membrana es integral, de otra forma, se le llama compuesta.

Para que una especie química sea transportada a través de la membrana, es necesario que exista una fuerza impulsora. Los procesos comerciales de separación con membranas utilizan como fuerza impulsora un gradiente de potencial químico ($\nabla\mu$) o un gradiente de potencial eléctrico (∇E). Teniendo en cuenta que los procesos con membranas, son en su gran mayoría

atérmicos, el gradiente de potencial químico puede ser expresado en términos del gradiente de presión (∇P) y del gradiente de concentración (∇C). Por tanto, en función de su morfología y del tipo de fuerza motriz empleada, el transporte a través de la membrana puede ocurrir tanto por el mecanismo convectivo, como por el mecanismo difusivo (*Habert et al., 2006*).

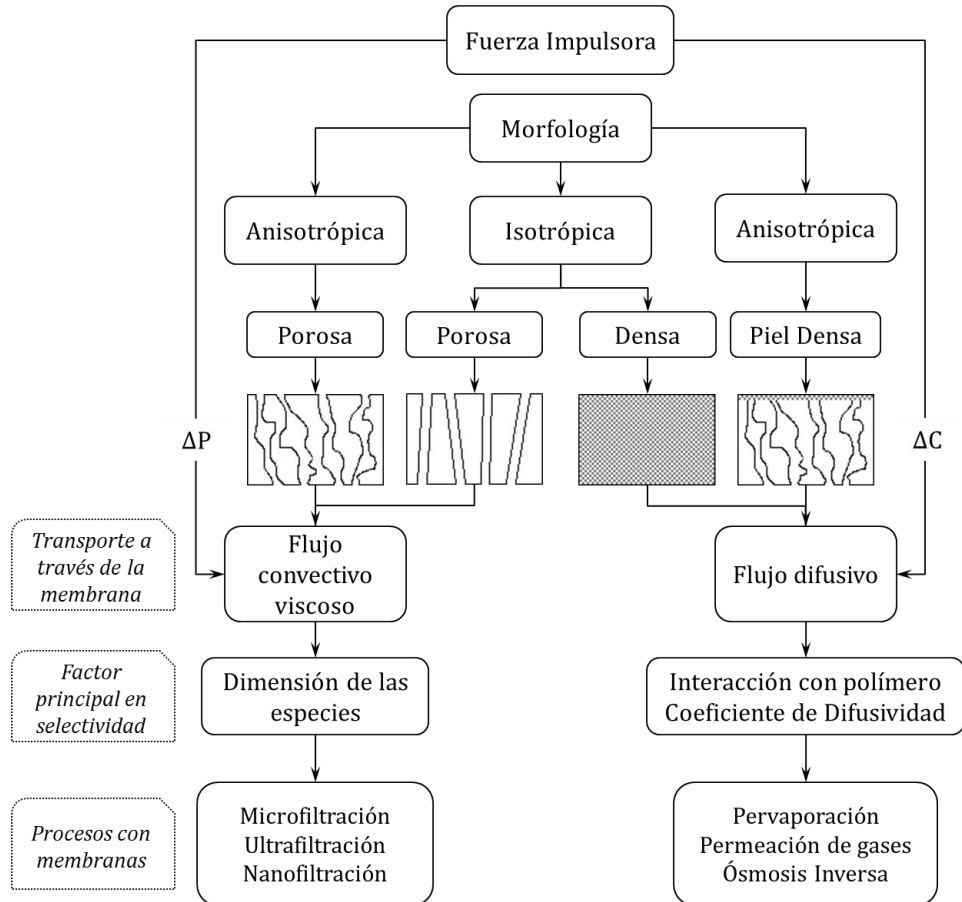


Figura 1.5. Relación entre fuerza impulsora, morfología y selectividad en procesos industriales de separación por membranas (modificado de *Habert et al., 2006*)

De acuerdo a la revisión bibliográfica y a los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, descritos en el capítulo 2, se determinó que para el desarrollo del presente trabajo se utilizarían membranas porosas anisotrópicas integrales para ultrafiltración (UF). En este tipo de membranas, la selectividad está directamente asociada a la relación entre el tamaño de las especies presentes y la distribución del tamaño de los poros de la membrana. La fuerza motriz es el gradiente de presión a través de la membrana (presión transmembranal), y el flujo de permeado es principalmente convectivo (Figura 1.6).

En cuanto al tipo de material, la gran mayoría de las membranas comerciales están fabricadas a partir de polímeros. Sin embargo, en los últimos años se han ampliado las aplicaciones industriales de membranas inorgánicas, debido a su mayor vida útil y facilidad de limpieza, a pesar que su costo es mayor (Habert et al., 2006).

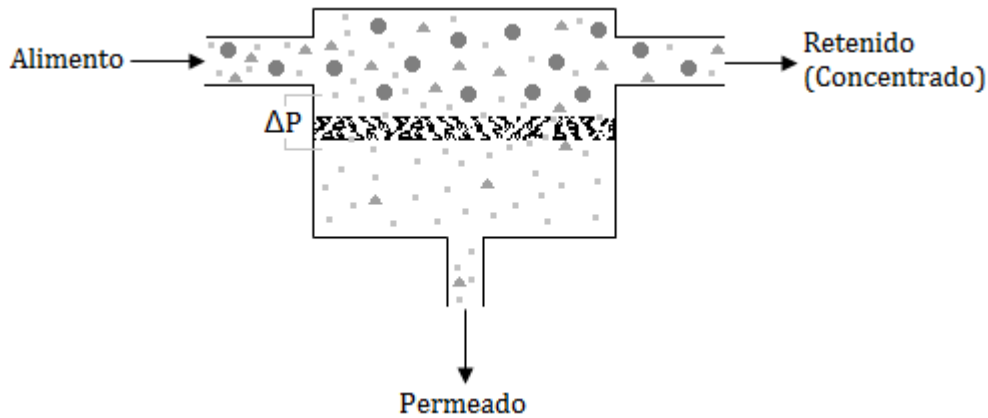


Figura 1.6. Esquema del proceso de separación con membrana porosa

Transporte en procesos que utilizan gradiente de presión como fuerza impulsora

Para este tipo de procesos, el flujo de permeado es proporcional al gradiente de presión (Ecuación 1.1).

$$J = A \nabla P \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, y ∇P es el gradiente de presión a través de la membrana. Si se considera que el transporte de masa se da únicamente en dirección transversal a la membrana (Δz), se tiene:

$$J = A \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

En el caso de las membranas porosas, se puede considerar a la membrana como una matriz que contiene poros cilíndricos que la traspasan. Entones, el flujo de permeado se representa de manera adecuada por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ecuación 1.3).

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8 \mu \tau \Delta z} \Delta P \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde, J es el flux; ε la porosidad superficial de la membrana, r el radio medio de los poros de la membrana; μ la viscosidad de la solución que permea a través de los poros de la membrana; τ la tortuosidad de los poros; Δz el espesor de la membrana y ΔP la presión transmembranal (TMP). Entonces, la constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de permeabilidad L_p (Ecuación 1.4 y 1.5), y depende tanto de las características morfológicas de la membrana, como del fluido que la permea (viscosidad).

$$L_p = \frac{A}{\Delta z} = \frac{\varepsilon r^2}{8 \tau \Delta z} \frac{1}{\mu} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

$$J = L_p * \Delta P \quad \text{Ecuación 1.5}$$

1.3.2 Implementación de la tecnología de membranas

Aunque los procesos con membranas son considerados una tecnología emergente en la industria de producción de biodiésel, los reportes en la literatura demuestran su capacidad para producir un biocombustible de alta pureza y calidad, con notables rendimientos (*Shuit et al., 2012*). Las propiedades de resistencia mecánica, química y al estrés térmico, alta área superficial por unidad de volumen y alta selectividad; les han brindado a las membranas la capacidad de ser utilizadas en las etapas de reacción y/o purificación para el proceso de producción de biodiésel (*Atadashi et al., 2011; Shuit et al., 2012*). La Figura 1.7 muestra el esquema de operación de estas dos líneas principales de aplicación de la tecnología de membranas.

Etapas de purificación del producto

Esta aplicación es la que más reportes presenta en la literatura. En este tipo de operaciones, la corriente que sale de una primera etapa de separación (decantación) se alimenta, previo tratamiento, al sistema de separación por membranas. El tratamiento puede consistir en la

adición de agua para favorecer la separación del glicerol, o en la adición de ácido para neutralizar y facilitar la remoción del catalizador presente en la mezcla, pues las sales sodio son insolubles en el biodiésel. También puede ser una destilación en la que se retira el metanol y el agua que pudiera contener el biodiésel, esto con el fin de aumentar la viscosidad de la fase rica en glicerol, y así facilitar su retención durante la operación.

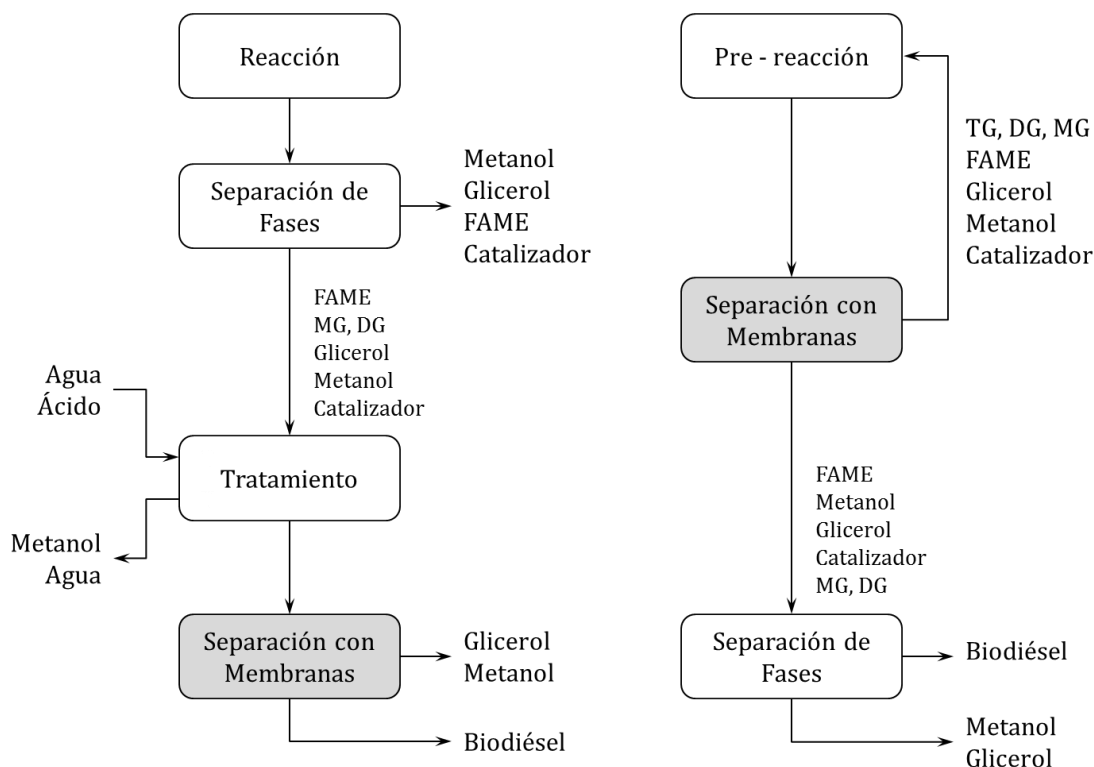


Figura 1.7. Esquema de operación de los procesos con membranas en la producción de biodiésel
Etapa de purificación (izquierda), Etapa de Reacción-Separación (derecha)

Wang y colaboradores (*Wang et al., 2009*), evaluaron la refinación de biodiésel crudo de aceite palma en un proceso de separación por membranas cerámicas de microfiltración. Los tamaños de poro fueron de 0,6; 0,2 y 0,1 μm , la presión transmembranal (TMP) se varió entre 0,5 y 2,0 bar y la temperatura entre 30 y 70°C. Los mejores resultados se obtuvieron para la membrana de 0,1 μm , con TMP de 1,5 bar y temperatura de 60°C. Para éste ensayo, el flux a través de la membrana se mantuvo en 300 L m⁻² h⁻¹, cuando la relación en volumen de retenido-permeado alcanzó 4:1. El glicerol residual en el permeado fue estimado por extracción con agua, registrando un valor de 0,0108% en peso, lo cual demuestra la capacidad del proceso para retirar el glicerol libre de la corriente de producto.

Por su parte, Sérgi y colaboradores (*Sérgi et al., 2010*) estudiaron la eficiencia en la separación de la mezcla biodiésel-glicerol, mediante módulos de microfiltración por lotes, en un esquema de filtración tangencial. Los experimentos se llevaron a cabo con una membrana cerámica tubular de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con un tamaño de poro promedio de 0,2; 0,4 y 0,8 μm y área de filtración de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. En un primer experimento, alimentaron una mezcla de composición másica 80% biodiésel, 10% glicerol y 10% etanol anhidro. El alimento fue microfiltrado a 60°C con presiones transmembranales de 1,0; 2,0 y 3,0 bar. El desempeño de la membrana fue evaluado con base en su capacidad para retener el glicerol y en los valores de flux de permeado. El mejor desempeño fue obtenido con la membrana de tamaño de poro de 0,2 μm y TMP 2,0 bar, valores por encima de 2,0 bar mostraron una reducción en la retención del glicerol. Bajo estas condiciones, se evaluó la influencia de la concentración de etanol en el alimento, alcanzando una retención de glicerol del 99,6%, con una solución de etanol del 5%.

Biodiésel producido a partir de aceite de canola y metanol, fue purificado por Saleh y colaboradores (*Saleh et al., 2010*), utilizando membranas de ultrafiltración. Ellos estudiaron el efecto del metanol, jabones y agua, en la separación final de glicerol. Una membrana modificada de poliacrilonitrilo (PAN) con 100 kDa de MWCO³ ($\sim 0,005 \mu\text{m}$), fue utilizada en todas las corridas. Los ensayos se llevaron a cabo a 25°C y 5,52 bar de presión transmembranal. Los resultados más relevantes indican que la cantidad de agua es la que presenta un efecto considerable en la remoción de glicerol. Los autores sugieren que esto se debe al mecanismo de separación del glicerol libre, el cual se da por la remoción de gotas ultrafinas de glicerol presentes en el biodiésel crudo, aumentando el tamaño de dichas gotas cuando se aumenta la cantidad de agua en la mezcla. Los resultados óptimos de las corridas, muestran que se puede remover glicerol del biodiésel crudo, utilizando 2,0 g de agua por litro de biodiésel (0,225% peso de agua), en contraste con los 10 l de agua por litro de biodiésel crudo que tiene el proceso de purificación húmedo en la actualidad.

³ Molecular weight cut-off (MWCO) o cut-off: Es una medida de la retención nominal de una membrana de ultrafiltración. Se define como el valor de la masa molar de una especie, para la cual el coeficiente de rechazo es por lo menos del 95%. Esta medida se relaciona con el tamaño de poro promedio de la membrana, de acuerdo a la dimensión aparente de la especie química rechazada.

Othman y colaboradores (*Othman et al., 2010*), estudiaron el potencial de incorporar membranas poliméricas de ultrafiltración resistentes a solventes (SRNF por su nombre en inglés), en el proceso de purificación de biodiésel. Evaluaron ocho tipos de membranas comerciales: Solsep 030705, Solsep 030306F, Starmem 240 y Starmem 120, tipo poliimida; Desal-DL, Desal-DK, tipo poliamida; MPF-34 y MPF-44, tipo polidimetilsiloxano (PDMS). Estas membranas fueron seleccionadas por su capacidad de separar ésteres metílicos de la mezcla con catalizador básico homogéneo, glicerol libre y metanol. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un área activa de $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, TMP entre 6,0 y 30,0 bar y temperatura de 40°C. La composición de las corrientes se determinó por cromatografía de gases y los cambios en la morfología de las membranas, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los mejores resultados en la separación y resistencia química, se obtuvieron para la membrana Solsep 030705 operando a una TMP de 10,0 bar. Los resultados muestran valores de rechazo altos para los TG (99,80%), seguidos de los DG (97,16%), MG (40,65%), glicerina libre (75,24%), metanol (74,98%) y ME (25,37%). Esto indica la capacidad del sistema de separar los ME de la mezcla de producto crudo. En el caso de la resistencia química, las membranas de PDMS y de poliamida no obtuvieron buenos resultados, pues presentan daños en su estructura que afectan su desempeño en el proceso de permeación.

Por su parte, Atadashi y colaboradores (*Atadashi et al., 2012*) utilizaron una membrana de ultrafiltración con tamaño de poro 0,02 μm , tipo multicanal tubular, fabricada en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, para purificar biodiésel de palma previamente tratado. El tratamiento consistió en la destilación del metanol y posterior adición de agua acidificada, de tal manera que el catalizador (KOH), fuera neutralizado. El área efectiva de la membrana fue de $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ y se evaluaron presiones transmembranales entre 1 y 3 bar, temperaturas entre 30 y 50°C y flujos de alimentación entre 60 y 150 l min^{-1} . Los mejores resultados se obtuvieron operando el sistema a una TMP de 2 bar, temperatura de 40°C y flujo de alimentación de 150 l min^{-1} , lo cual corresponde a un flujo de permeado de 9,08 $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. A estas condiciones se obtuvieron valores de concentración de glicerol de 0,007% en peso y de potasio de 0,297 mg l^{-1} , que son menores a las determinadas en el estándar ASTM D6751.

Alves y colaboradores (*Alves et al., 2013*), estudiaron la aplicación de micro y ultrafiltración para la purificación de biodiésel crudo. El biodiésel fue fabricado a partir de aceite de soya y metanol, catalizando la reacción con KOH. La corriente de producto fue destilada retirando los componentes livianos (metanol y agua). Posteriormente se llevó a un decantador por 12 h, separando la fase rica en glicerol del biodiésel crudo. Las membranas de microfiltración utilizadas tenían tamaño de poro de 0,22 y 0,30 μm , fabricadas en éster de celulosa. Por su parte, las membranas de ultrafiltración utilizadas estaban fabricadas en polietersulfona (PES) con un MWCO de 10 y 30 kDa ($\sim 0,002$ y $0,003 \mu\text{m}$). La presión de operación fue entre 1 y 2 bar para la microfiltración y de 4 bar para la ultrafiltración. Los resultados obtenidos muestran que la membrana de PES con 10kDa de MWCO, logro un porcentaje de glicerol en el biodiésel refinado, menor a 0,02% en peso, con un flux de $55 \text{ kg m}^2 \text{ h}^{-1}$. Ensayos adicionales agregando agua, demostraron que dicha adición favorece la separación del glicerol.

Reactores con membranas (etapa de reacción/separación)

Los reactores con membranas, han adquirido una mayor atención de los investigadores en los últimos años. El esquema de operación general, consiste en una primera etapa de reacción o mezcla de la fuente de TG con el metanol y el catalizador. Posteriormente, esa mezcla se alimenta al reactor con membranas, donde se retiran los ésteres metílicos, el glicerol y la mayor parte del metanol; manteniendo los TG retenidos en el sistema para que continúen reaccionando. La corriente de permeado se lleva a las operaciones de separación y purificación, con el fin de obtener un producto bajo especificaciones.

Dubé y colaboradores (*Dubé et al., 2007*), estudiaron la producción de biodiésel a partir de aceite de canola y metanol, en un reactor con membranas. Ellos evaluaron el efecto de la temperatura, la concentración de catalizador ácido y el flujo de la mezcla metanol-catalizador (ácido y básico), sobre la conversión. La operación corresponde a un esquema semi-batch en la que el reactor se carga con 100 g de aceite, y posteriormente se alimenta la mezcla metanol-catalizador a una velocidad de flujo determinada. La membrana de microfiltración utilizada, tenía un tamaño de poro de $0,05 \mu\text{m}$ y estaba fabricada en carbón. La presión transmembranal se mantuvo constante a 1,38 bar. Las temperaturas evaluadas fueron de 60, 65 y 70°C , las concentraciones de catalizador ácido fueron de 0,5, 2, 4 y 6% en peso. Por su parte, los flujos de la mezcla metanol-catalizador fueron de 2,5; 3,2 y $6,1 \text{ ml min}^{-1}$, con

porcentajes de catalizador de 1% en peso, tanto para el H_2SO_4 como para el NaOH . Los mejores resultados se alcanzan para la operación con catálisis básica, a un régimen de flujo de la mezcla metanol-catalizador de $3,2 \text{ ml min}^{-1}$ y temperatura de 65°C . A estas condiciones se reporta una conversión del 96%. Sin embargo los autores describen que a medida que el proceso ocurre la concentración de ésteres metílicos en el permeado disminuye, esto se debe al agotamiento de los TG a medida que avanza la reacción.

Cao y colaboradores (Cao *et al.*, 2008), realizaron el estudio de la producción de biodiésel en un reactor semicontínuo acoplado a un sistema de separación con membranas. Diferentes tipos de fuentes de triglicéridos se utilizaron en los ensayos: aceite de soya, aceite de canola, una mezcla 25:75 de aceite de palma hidrogenado/refinado y aceite de palma blanqueado y desodorizado (HPO/RBDPO), aceite de cocina usado (10% en peso FFA) y grasas recuperadas de efluentes (17% en peso FFA). La metanólisis se realizó a 65°C , con una relación molar metanol-aceite de 23,9:1. Se utilizó NaOH como catalizador en proporción másica de 0,5% y las materias primas que contenían ácidos grasos libres, se neutralizaron con ésta misma base. El tiempo de residencia de la mezcla en el reactor se determinó en 1 hora. La membrana utilizada fue del tipo tubular multicanal, fabricada en óxido de titanio (libre de alúmina), con un MWCO de 300 kDa ($\sim 0,007 \mu\text{m}$). La presión transmembranal se mantuvo alrededor de 0,4 bar y el flujo de la mezcla reactiva en $19,2 \text{ g min}^{-1}$. Los resultados muestran que el biodiésel producido con los aceites de canola, soya y palma, presenta un contenido de glicerol libre y glicerol total, por debajo del requerimiento descrito en el estándar ASTM D6751 (0,020% en peso para glicerol libre y 0,240% en peso para glicerol total). Por otro lado, para todas las fuentes de triglicéridos, la composición del permeado indica que se alcanzó una conversión del 100% y que el producto se encuentra libre de MG.

Reactores con membranas catalíticas

El uso de catalizadores homogéneos en el proceso de producción de biodiésel, tiene desventajas en cuanto al requerimiento de calidad en las materias primas, y la posibilidad de formar geles estables con el glicerol, complicando las etapas de separación y aumentando la carga contaminante de los efluentes del proceso (Freedman *et al.*, 1984; Ma *et al.*, 1999; Narváez, 2006). Con el fin de afrontar este inconveniente, varios autores han propuesto funcionalizar las membranas, es decir, hacerlas catalíticamente activas.

Guerreiro y colaboradores (Guerreiro et al., 2010), estudiaron la actividad catalítica y el rendimiento de la reacción de transesterificación, en un reactor equipado con una membrana activa de PVA (alcohol polivinílico), que contenía hidrotalcita (HT) dispersa en la matriz polimérica. La actividad catalítica se evaluó modificando las propiedades hidrofílicas de la membrana en 7 muestras, tratándolas con diferentes proporciones de ácido acético y anhídrido succínico. La reacción se llevó a cabo a 60°C, en un reactor provisto con agitación magnética. Las materias primas para el ensayo fueron aceite de soya y metanol, en relación volumétrica 5:60 (RM 1:283). Los resultados muestran que la HT soportada en la membrana, tuvo una actividad catalítica 20 veces más alta, que la HT no soportada. Adicionalmente, después de ser utilizada en 7 corridas, la HT soportada aún presenta una actividad catalítica 3 veces mayor. En cuanto al tratamiento dado a la membrana, los resultados muestran que al aumentar la capacidad hidrofílica, se aumenta también la actividad catalítica pero se obtiene un menor rendimiento en la reacción. En contraposición, al disminuir la capacidad hidrofílica de la membrana, el rendimiento de la reacción aumenta. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron con la membrana de PVA sin tratar, alcanzando rendimientos mayores al 90%, aunque su actividad catalítica es alrededor de 9 veces más baja que la de la membrana más hidrofóbica.

Por su parte, Baroutian y colaboradores (Baroutian et al., 2011), evaluaron la producción de biodiésel de palma en un reactor tubular con membranas microporosas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La membrana se empacó con hidróxido de potasio, soportado en carbón activado de cascara de palma. El área activa de la membrana fue de $2,01 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$, con tamaño de poro de $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ y presión transmembranal de 1 bar. El diseño de experimentos buscaba evaluar el efecto que tienen la temperatura (entre 50 y 70°C), la cantidad de catalizador ($37,5$ y $250,0 \text{ mg cm}^{-3}$) y la velocidad de flujo cruzado ($0,179$ y $0,212 \text{ cm s}^{-1}$), sobre la conversión en el reactor empacado. El reactor se operó alimentando metanol y aceite en relación volumétrica 1:1 (RM 23:1), y presión transmembranal de 1 bar. La conversión más alta de aceite de palma (94%), se alcanzó bajo las condiciones óptimas de 70°C, $157,04 \text{ g cm}^{-3}$ (catalizador por unidad de volumen del reactor) y $0,21 \text{ cm s}^{-1}$ para la velocidad de flujo cruzado. El biodiésel obtenido cumple los requisitos del estándar ASTM D6751, sin necesidad de etapas de lavado o purificación.

Otro tipo de reactor con membranas catalíticamente activas, fue estudiado por Xu y colaboradores (*Xu et al., 2014*). Ellos evaluaron el efecto de la temperatura, la cantidad de catalizador y el caudal de circulación, en la reacción de metanólisis de aceite de soya. Para ello, utilizaron una membrana cerámica tubular de microfiltración, empacada con ácido paratoluensulfónico (PTSA), soportado en MCM-41. La temperatura se varió entre 60 y 80°C, la cantidad de catalizador entre 0,09 y 0,27 g ml⁻¹ y el caudal de circulación entre 2,8 y 4,8 ml min⁻¹. La presión transmembranal de operación se fijó en 0,8 bar y la relación molar metanol-aceite en 24:1. La operación del reactor se inicia alimentando la mezcla aceite-metanol, que posteriormente se lleva al reactor empacado. La corriente de permeado (rica en biodiésel, metanol y glicerol), se decanta y se purifica. Los resultados muestran que para las condiciones óptimas de operación: 80°C de temperatura, 0,27 g ml⁻¹ de catalizador por unidad de volumen de reactor y 4,15 ml min⁻¹ para el caudal de circulación, el rendimiento de la reacción alcanza un valor de 84,1%.

2. Selección y caracterización de la membrana de fibra hueca

Los resultados esperados en la evaluación del reactor de película líquida descendente (RPLD) acoplado al módulo con membranas, dependen en gran medida de la selectividad de la membrana. Esta selectividad depende a su vez, de la morfología, el tipo de material y la interacción que presente la membrana con las sustancias a permear. En este capítulo se describen los diseños de experimentos, los ensayos realizados, los resultados y el análisis de los mismos, que permitieron la selección y caracterización de las propiedades de resistencia química y de transporte de la membrana, para las sustancias presentes en la mezcla reactiva.

2.1 Selección y caracterización inicial

Los ensayos de selección y caracterización inicial de la membrana de fibra hueca (MFH), fueron realizados por el Laboratorio de Procesos con Membranas (PAM) del COPPE en sus instalaciones en la Universidad Federal de Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil. Dicho trabajo corresponde al aporte realizado por la UFRJ al proyecto del cual hace parte la presente tesis.

Teniendo en cuenta que PAM Membranas tiene amplia experiencia en la fabricación de membranas poliméricas con fines industriales, y que los reportes de varias investigaciones con este tipo de membranas han obtenido buenos resultados, se determinó que la membrana con que se construiría el módulo acoplado al RPLD, fuera fabricada a partir de polímeros.

2.1.1 Materiales

Equipos

La morfología de la superficie y sección transversal de las muestras correspondientes a los experimentos de resistencia química, se analizaron por medio de microscopía electrónica de

barrido (SEM), utilizando un microscopio FEI Quanta 200. Cada muestra se metalizó con una capa de oro de 300 Å, con el fin de obtener una mejor resolución de los poros.

Para los experimentos de permeabilidad hidráulica y retención de solutos (Na_2SO_4), se utilizó una celda estándar de permeación en acero inoxidable (Figura 2.1).

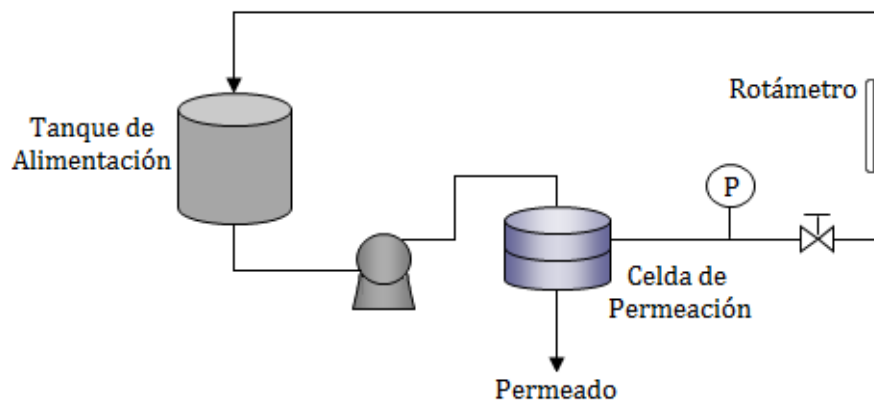


Figura 2.1. Esquema de la celda estándar de permeación, en acero inoxidable

Por su parte, los ensayos de permeación de glicerol, metanol, aceite de Jatropha y mezclas glicerol-metanol, fueron llevados a cabo en una celda de permeación presurizada con nitrógeno como gas inerte (Figura 2.2). La celda cuenta con un sistema de calentamiento que incluye una resistencia eléctrica, un control de temperatura y aislamiento térmico.

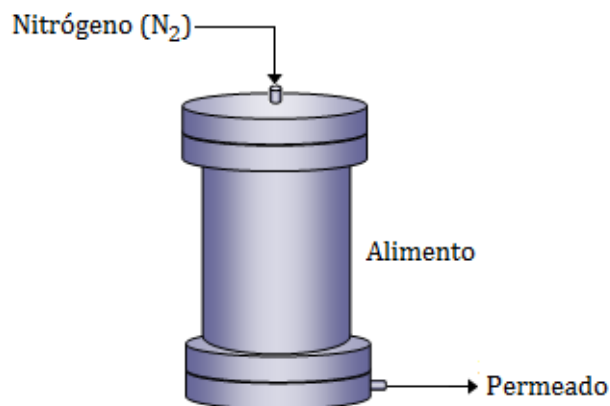


Figura 2.2. Esquema del sistema de permeación presurizado con N_2

2.1.2 Diseño experimental

Selección

La selección del tipo de polímero para la fabricación de la membrana, se inició con una revisión bibliográfica. Se buscaron referencias de los diferentes materiales poliméricos utilizados en membranas comerciales, acerca de su resistencia química a la mezcla reactiva, especialmente al NaOH. Los resultados fueron comparados con los tipos de polímeros y membranas disponibles en PAM y bajo estos dos criterios se seleccionaron las membranas para la caracterización.

Caracterización

La caracterización de las membranas seleccionadas se realizó mediante tres grupos de experimentos: morfología y resistencia química a la mezcla metanol-NaOH-glicerol; permeabilidad hidráulica y retención de solutos, y permeabilidad al aceite de *Jatropha*, glicerol, metanol y mezclas glicerol-metanol.

Morfología y resistencia al NaOH

Para los ensayos de resistencia química, se cortó una muestra de las membranas y se sumergió por 24 horas en una solución de glicerol-metanol, en proporción másica 1:3, que contenía 2,2% de NaOH en peso con respecto al metanol. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua para remover totalmente el NaOH, y se secaron en un horno a 30°C hasta peso constante. Como control, se efectuó el mismo ensayo usando agua destilada y microfiltrada para sumergir las muestras. Finalmente, la morfología de la superficie y sección transversal de cada una de las muestras, se analizó por SEM.

Permeabilidad hidráulica y retención de solutos

En los ensayos de permeabilidad hidráulica, la membrana a caracterizar se sometió a un proceso de saturación con agua destilada y desmineralizada durante 24 horas. Posteriormente, la muestra se colocó en la celda de permeación con un soporte de acero inoxidable poroso y luego se cerró herméticamente. El sistema se inició alimentando agua destilada y desmineralizada a 25°C, ajustando la presión de alimentación con ayuda de la bomba y la válvula de entrada al rotámetro. Luego, se dio un tiempo de 15 minutos para

garantizar la estabilidad del equipo, y finalmente, se colectaron datos de tiempo y masa de permeado. Las presiones de trabajo fueron entre 1 y 5 bar y el área activa de las membranas fue de $2,55 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

El flux para el permeado, se calculó con base en los datos masa de permeado por unidad de área de membrana vs tiempo (Ecuación 2.1) y el coeficiente de permeabilidad, se calculó como la pendiente de la recta Flux en función de la presión transmembranal (TMP) (Ecuación 1.5).

$$Flux = J = \frac{masa}{\text{área} * tiempo} \left(\frac{kg}{m^2 h} \right) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Para la determinación de retención de solutos, la celda se alimentó con una solución de Na_2SO_4 y agua destilada y desmineralizada. La concentración del soluto en el alimento fue de 1 g l^{-1} y el sistema se estabilizó a la presión requerida durante 30 minutos. Posteriormente, se tomaron datos de tiempo y masa de permeado, y se recolectaron muestras de alimento y permeado para determinar su concentración por conductividad eléctrica. El coeficiente de retención (R) de la membrana para Na_2SO_4 , fue calculado de acuerdo a la Ecuación 2.2. Donde C_p es la concentración del soluto en el permeado y C_0 es la concentración del soluto en el alimento.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Permeabilidad al aceite de Jatropha, glicerol, metanol y mezclas glicerol-metanol

Se realizaron ensayos para determinar la permeabilidad de las sustancias aceite de Jatropha, glicerol y metanol, así como de dos mezclas glicerol-metanol en proporciones másicas de 25% y 50% en peso de glicerol. La temperatura se fijó en 50°C , que es la temperatura a la que se operará el RPLD con membranas y las presiones de trabajo fueron de 3 a 15 bar, con un área efectiva de membrana de $7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. En los ensayos con las mezclas glicerol-metanol, se tomaron muestras del alimento y el permeado, para determinar su concentración. Esta determinación se llevó a cabo por gravimetría, evaporando el metanol a 65°C hasta obtener

peso constante. Los datos obtenidos se utilizaron para calcular el coeficiente de retención de glicerol, de acuerdo a la Ecuación 2.2.

2.1.3 Resultados y discusión

Selección

De acuerdo con la revisión en la literatura y con catálogos de fabricantes de membranas comerciales, se encontró que los polímeros que presentan mayor resistencia al NaOH son politetrafluoroetileno (PTFE), polietersulfona (PES) y polietierimida (PEI). Por otro lado, las membranas disponibles en el laboratorio PAM, fueron las siguientes:

- M1. Membrana plana en PES para ultrafiltración - MWCO de 10 kDa (Sterlitech Co., USA).
- M2. Membrana plana en PES para ultrafiltración - MWCO de 350/450 kDa (Osmonics – Lenntech, Paises bajos).
- M3. Membrana plana de nanofiltración, preparada de acuerdo al procedimiento reportado por Fragoso (*Fragoso, 2007*), ya que en el momento no estaban disponibles membranas comerciales de PEI para ultra y nanofiltración.
- M4. Membrana de fibra hueca en PEI para microfiltración (PAM Membranas Seletivas Ltda, Brasil).

En cuanto al rango de tamaños de poro adecuado para la evaluación del módulo acoplado al RPLD, los resultados reportados indican que la microfiltración presenta una baja selectividad para el biodiésel (*Dubé et al., 2007; Baroutian et al., 2011; Xu et al., 2014*). En el caso de la ultrafiltración, el trabajo realizado por Cao y colaboradores (*Cao et al., 2008*), reporta el uso de una membrana con un MWCO de 300 kDa que también presenta baja selectividad al biodiésel. Teniendo en cuenta que el objetivo del presente trabajo es permitir el transporte de las mezclas metanol-glicerol y restringir el de biodiésel, el proceso debe encontrarse en un rango de tamaño de poro menor que los reportados hasta ahora, es decir, para ultrafiltración un MWCO menor a 300 kDa y la posibilidad de evaluar el proceso de nanofiltración.

Morfología y Resistencia al NaOH

Los resultados de la caracterización por SEM pueden observarse en las Figuras 2.3 a 2.6. Las micrografías se tomaron tanto para los blancos con agua, como para las muestras expuestas a la solución con NaOH. Se muestran micrografías de la superficie (izquierda) y de la sección transversal (derecha).

Las micrografías se analizaron comparando la morfología de las muestras expuestas a la solución metanol-NaOH-glicerol, con las muestras blanco, sumergidas en agua destilada y microfiltrada.

Los resultados obtenidos evidencian que la membrana M1 no presenta ningún tipo de alteración morfológica en la superficie o en la sección transversal (Figura 2.3). Por su parte, las membranas M2 a M4, presentan un cambio importante en su morfología: en M2 es notable la desaparición de los poros superficiales (Figura 2.4), en M3 se observan fisuras a nivel de la superficie y la desaparición de algunos microporos de soporte en la sección transversal (Figura 2.5), y en M4 se presenta un aumento en el tamaño de los poros de la superficie de la fibra, con una evidente deformación de su geometría circular inicial y disminución en el espesor de la piel de la membrana (Figura 2.6). Estos cambios pueden ser consecuencia de un fenómeno de hinchamiento y posterior disolución, causando una redistribución del polímero en la membrana, cuando se expone a la solución metanol-NaOH-glicerol. No es clara la razón de este comportamiento para M2, ya que el reporte del laboratorio indica que la membrana está fabricada en PES, al igual que M1. No fue posible encontrar datos del fabricante acerca de esta membrana. Sin embargo, en la literatura aparece reportado un trabajo realizado con una membrana de la misma marca y referencia, que está compuesta por un soporte de polietersulfona y una capa de polifenileno sulfonado (Noël *et al.*, 2000), lo cual explicaría los resultados obtenidos.

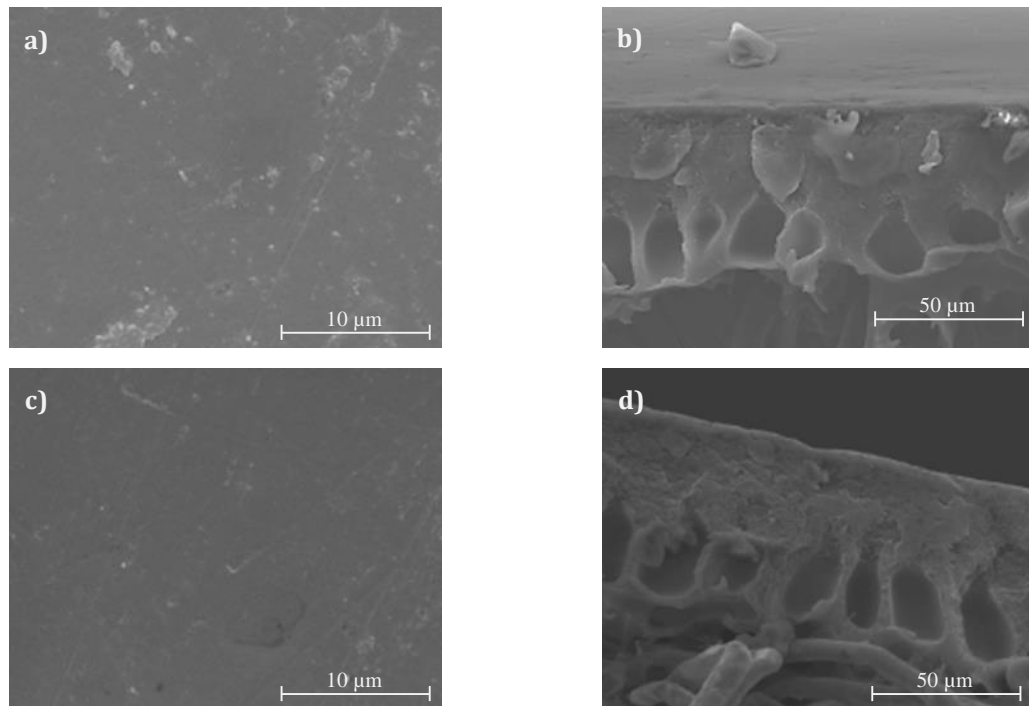


Figura 2.3. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PES (M1) Blanco con agua destilada y desmineralizada a y b; solución metanol-NaOH/Glicerol c y d

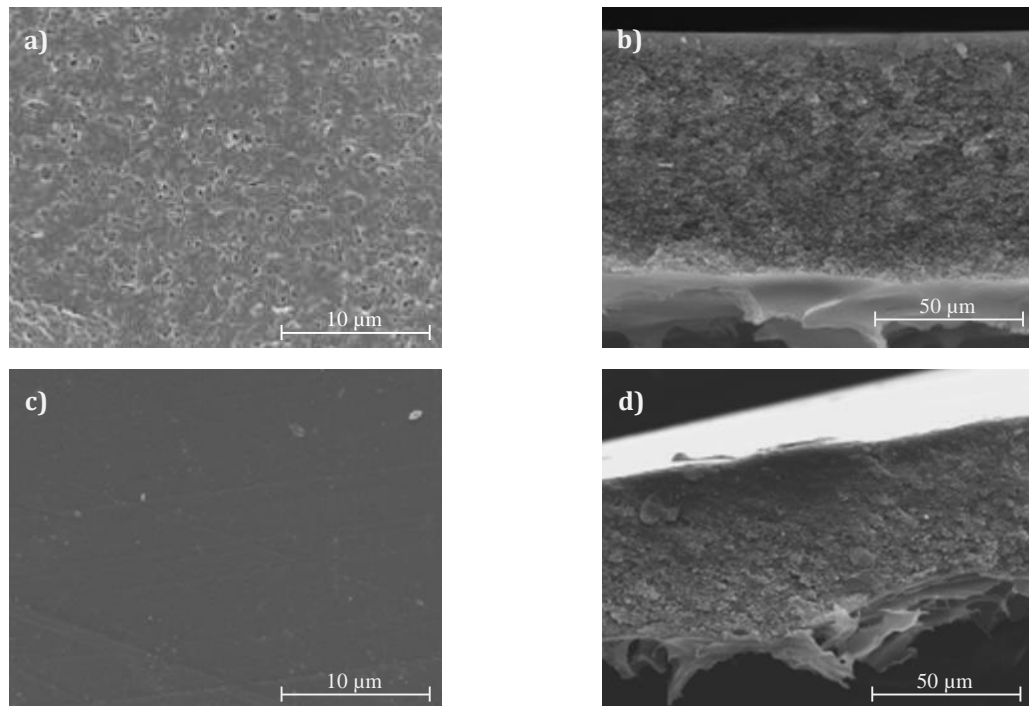


Figura 2.4. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PES (M2) Blanco con agua destilada y desmineralizada a y b; solución metanol-NaOH/Glicerol c y d

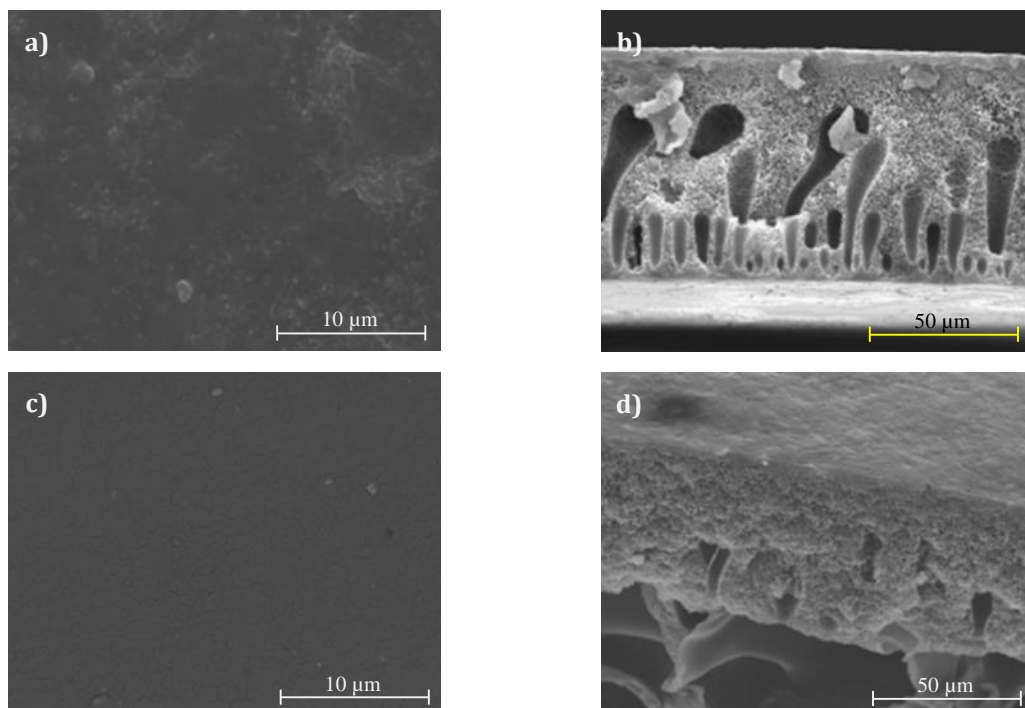


Figura 2.5. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PEI (M3) Blanco con agua destilada y desmineralizada a y b; solución metanol-NaOH/Glicerol c y d

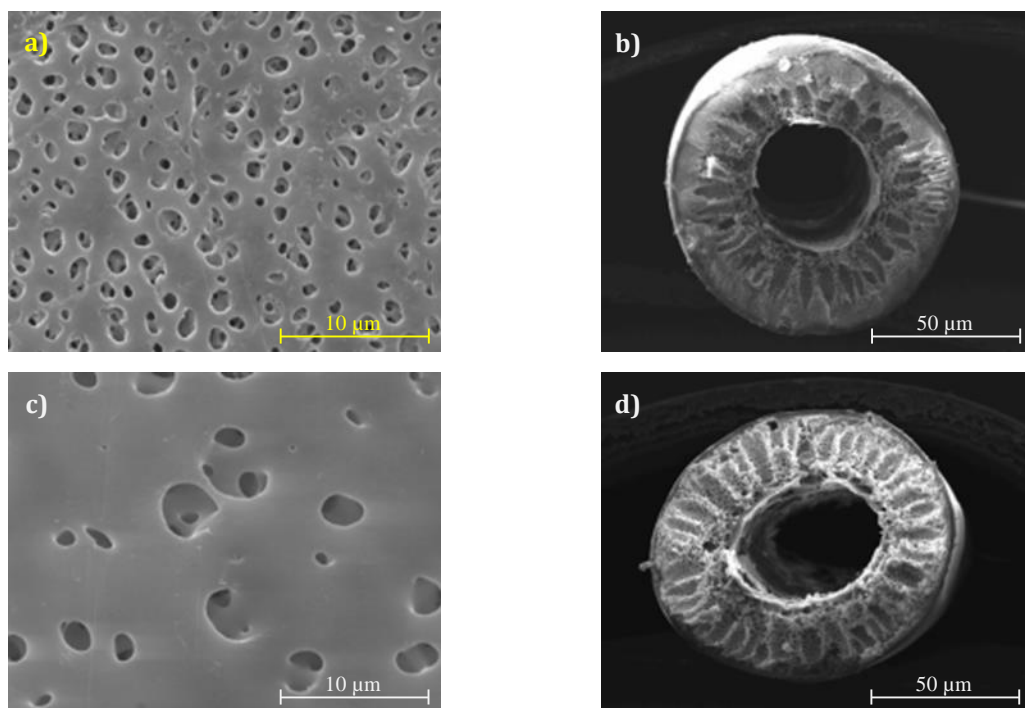


Figura 2.6. Micrografías de la superficie y de la sección transversal para la membrana de PEI (M4). Blanco con agua destilada y desmineralizada a y b; solución metanol-NaOH/Glicerol c y d

Permeabilidad hidráulica y retención de solutos

La caracterización de las propiedades de permeabilidad hidráulica y de retención de solutos, se realizaron a las membranas M1, M2 y M3, ya que el equipo utilizado solo permite la evaluación de membranas planas. Por su parte, la membrana M3 no presentó flux en la prueba con agua ni en los ensayos con solución de Na_2SO_4 , probablemente debido a que su estructura se encuentra en el límite entre porosa y densa, y por tanto el transporte a través de la membrana tiene un componente difusivo importante. Este componente difusivo se ve afectado por el carácter hidrofóbico del polímero, restringiendo el transporte de agua a través de la membrana.

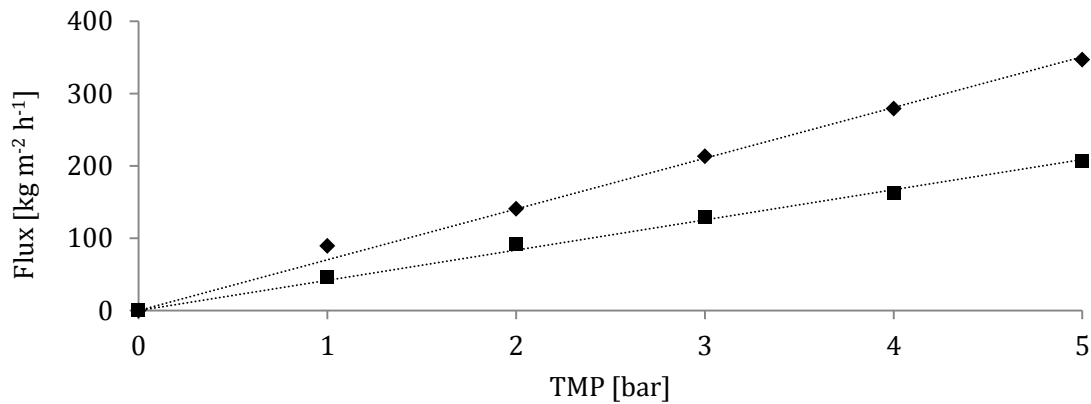


Figura 2.7. Permeabilidad hidráulica para las membranas M1 (■) y M2 (◆)

La Figura 2.7 muestra la permeabilidad hidráulica para M1 y M2. Se evidencia el comportamiento lineal característico de la permeabilidad de un solvente, para una membrana porosa (*Habert et al., 2006*). Así mismo se observa que la permeabilidad es mayor para M2, resultado esperado de acuerdo al tamaño de poro, que es 30 veces mayor que el de M1. Por su parte, los coeficientes de permeabilidad hidráulica (L_{ph}) calculados con base en las mediciones, son de $40,4 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para M1 y $67,9 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para M2

Para los resultados de retención de Na_2SO_4 (Figuras 2.8 y 2.9), se evidencia que M1 presenta un flux menor y un porcentaje de rechazos mayor, en comparación con M2. Este resultado también es acorde con las características de retención nominal de las membranas (MWCO). También se observa que la linealidad en la permeabilidad se pierde, comportamiento debido a la combinación de dos fenómenos denominados polarización de la membrana y

ensuciamiento (*fouling*), que en este caso por ser flujo perpendicular (*dead end*), se presentan al mismo tiempo (*Habert et al., 2006*). La polarización es un efecto causado por el aumento de la concentración del soluto cerca de la superficie de la membrana, generando un efecto difusivo en sentido contrario, hacia la solución. Por su parte el efecto de ensuciamiento o incrustación, se da por la interacción de la membrana con las sustancias presentes en la solución procesada; estas interacciones pueden ser del tipo absorción sobre la superficie, obstrucción de poros y depósito de materiales en suspensión sobre la superficie de la membrana. En ambos fenómenos se crea una resistencia adicional a la transferencia de masa, lo que induce un comportamiento tipo sigmoide en la permeabilidad.

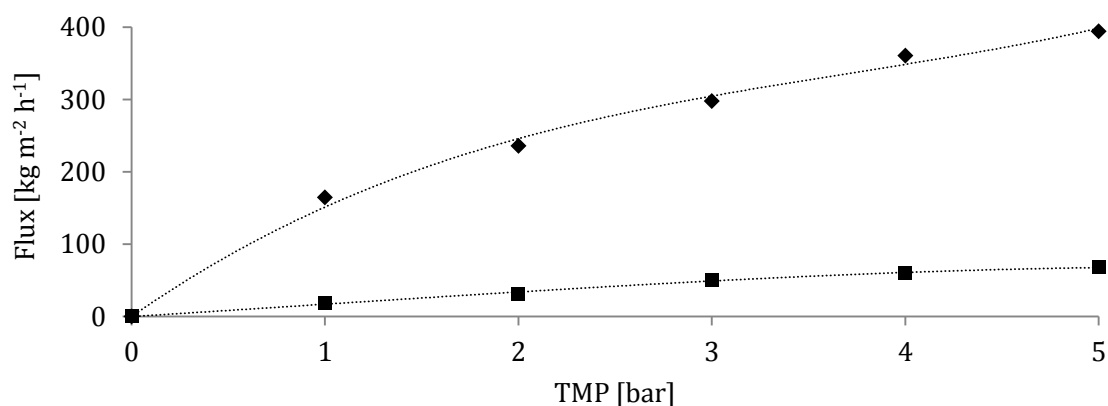


Figura 2.8. Flux de permeado vs. Presión para las membranas M1 (■) y M2 (◆)

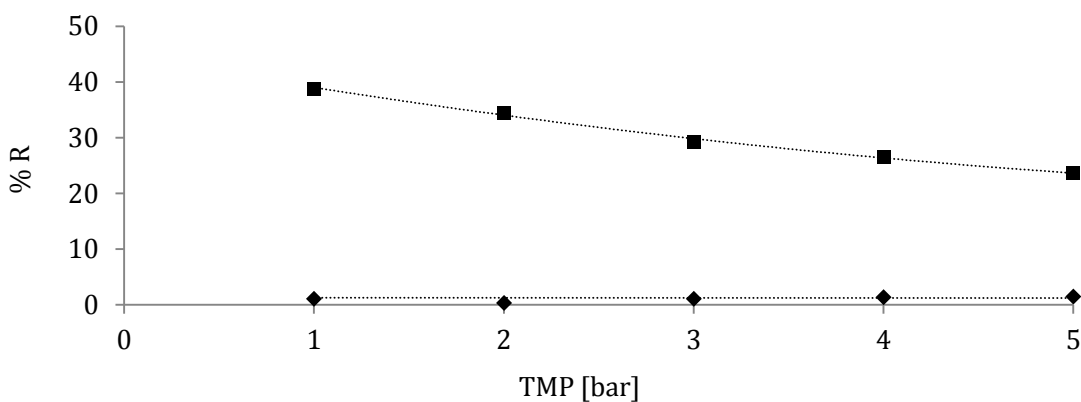


Figura 2.9. Porcentaje de retención de Na₂SO₄ para las membranas M1 (■) y M2 (◆)

Permeabilidad al aceite de *Jatropha*, glicerol, metanol y mezclas glicerol-metanol

La Figura 2.10 muestra los resultados obtenidos para la caracterización de la permeabilidad en la membrana M1. Se puede observar que los valores del flux para cada una de las sustancias y mezclas evaluadas, muestran la tendencia lineal característica, cuando la presión transmembranal (fuerza impulsora) se incrementa. Sin embargo, se observa una ligera variación de este comportamiento para el metanol, que puede estar asociada a la evaporación durante los ensayos, afectando las mediciones (error experimental). Así mismo, se observa que los mayores fluxes se obtienen para el metanol y sus mezclas con glicerol; y que los valores de flux más bajos corresponden al glicerol y al aceite de *Jatropha*.

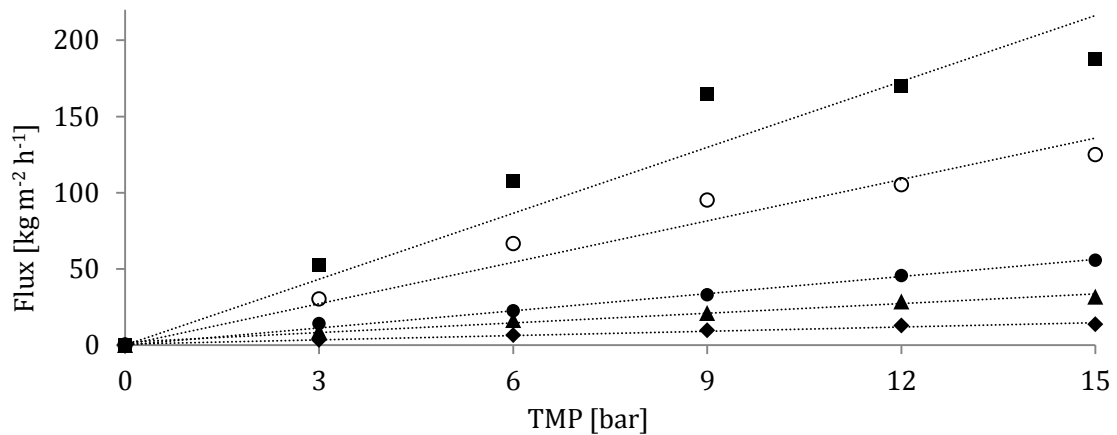


Figura 2.10. Permeabilidad de la membrana M1 a los compuestos presentes en la mezcla reactiva Metanol (■), Glicerol 25% (○), Glicerol 50% (●), Aceite de *Jatropha* (▲), Glicerol (◆)

Por su parte, los resultados obtenidos para M2 (Figura 2.11), muestran que la tendencia lineal solamente se obtiene para el aceite de *Jatropha* y el glicerol. El comportamiento atípico del flux para el metanol y sus mezclas con el glicerol, puede ser un indicador del efecto que tiene el metanol sobre la morfología de la membrana M2. Una vez terminado el ensayo se realizó una inspección de la membrana y se encontró que la capa fina selectiva se desprendió del soporte en algunas zonas. Puede pensarse también, que el metanol es uno de los agentes que provoca que la superficie de la membrana M2 cierre sus poros (Figura 2.4).

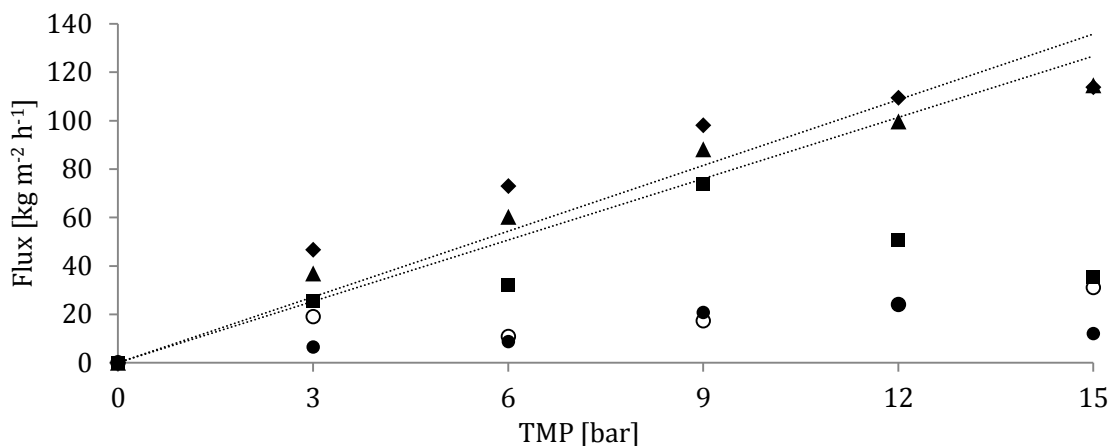


Figura 2.11. Permeabilidad de la membrana M2 a los compuestos presentes en la mezcla reactiva Metanol (■), Glicerol 25% (○), Glicerol 50% (●), Aceite de Jatropha (▲), Glicerol (◆)

Los resultados expuestos anteriormente, evidencian que la membrana que presenta el mejor desempeño y estabilidad para la permeación de los diferentes componentes del sistema reactivo, junto con la resistencia al NaOH, es la membrana plana de polietersulfona para ultrafiltración (M1). Esta membrana presentó también, una buena selectividad para las mezclas glicerol-metanol.

2.2 Resistencia química y propiedades mecánicas de las membranas de fibra hueca

Para asegurar que no se presenten daños estructurales en las membranas durante el funcionamiento del módulo, que modifiquen los resultados obtenidos, se realizaron ensayos de resistencia química y mecánica a la membrana seleccionada. Estos ensayos se llevaron a cabo para cada una de las sustancias presentes en la mezcla reactiva, para la mezcla metanol-NaOH y para muestras de membranas utilizadas en ensayos preliminares con reacción química.

2.2.1 Materiales

Materiales

Se utilizó aceite de Jatropha crudo, extraído a partir de las semillas; metanol grado industrial, suministrado por Quidiscol (Bogotá D.C., Colombia); glicerol grado USP, suministrado por

Quimland Ltda (Bogotá D.C., Colombia); biodiésel de *Jatropha* (pureza del 97%) producido para esta investigación; hidróxido de sodio grado analítico (pureza del 98%) suministrado por Panreac (Barcelona, España) y membranas de fibra hueca para ultrafiltración en PES con MWCO de 50 kDa, suministradas por PAM Membranas Seletivas Ltda (Río de Janeiro, Brasil).

Equipos

La temperatura de los experimentos se mantuvo utilizando un horno de convección mecánica LabTech LDO-150F, con precisión de 1,0°C (Daihan Labtech Co. Ltd., Korea). Las pruebas mecánicas de tensión se realizaron en una máquina universal de ensayos Autograph AG-iS Modelo MO, equipada con una celda de carga de 100kN (Shimadzu Co., Japón). La recolección y procesamiento de los datos se realizó con el programa Trapezium 2 (Shimadzu Co., Japón).

2.2.2 Diseño experimental

Planeación de experimentos

Con el fin de determinar el efecto de cada sustancia y del sistema reactivo en las propiedades de resistencia química y mecánica de la membrana, se llevaron a cabo experimentos como se describe en la Tabla 2.1. Cada experimento se realizó a 7 muestras de la membrana de fibra hueca.

El experimento 1 corresponde a un blanco al que no se realizó tratamiento alguno, los experimentos 2 a 5 corresponden a muestras a las que se hicieron ensayos de resistencia química por inmersión, de acuerdo al estándar ASTM D543, y el experimento 6 corresponde a muestras de fibras retiradas del reactor, después de 10 horas, no continuas, de funcionamiento.

Tabla 2.1. Experimentos para determinar resistencia química y mecánica de la membrana

Experimento	Sustancia
1	Ninguna (Blanco)
2	Agua destilada
3	Metanol
4	Aceite de <i>Jatropha</i>
5	Biodiésel
6	Mezcla en reacción

La mezcla metanol-NaOH utilizada, corresponde a una relación molar de 6:1 con 0,75% en peso de catalizador con respecto al aceite. Se escogió esta condición ya que es la que presenta una concentración más alta de NaOH, con la mínima relación molar que se reporta como adecuada para la metanólisis. La resistencia mecánica se estableció mediante ensayos de tensión, donde a cada muestra se determinó el esfuerzo, deformación y energía a la ruptura.

Procedimiento experimental

Resistencia química

Los ensayos de resistencia química se realizaron de acuerdo al estándar ASTM D543 (*American Society for Testing and Materials - ASTM, 2006*). Se cortaron muestras de la membrana de fibra hueca de 0,15 m y se sumergieron en cada una de las sustancias, sellando el recipiente herméticamente. Todos los recipientes se mantuvieron a una temperatura de 60°C por 24 horas, utilizando un horno de convección mecánica. Posteriormente se dejaron enfriar por 1 hora, se secaron con una toalla de papel y se procedió a realizar los ensayos de tensión.

Resistencia mecánica

Los ensayos de propiedades mecánicas (tensión) se realizaron a cada una de las muestras de los experimentos descritos en la Tabla 2.1, de acuerdo al estándar ASTM C1557 (*American Society for Testing and Materials - ASTM, 2008*). La velocidad del ensayo fue de 50 mm min⁻¹, garantizando que la ruptura ocurre alrededor de 30 segundos después de iniciado el ensayo.

2.2.3 Resultados y discusión

La Figura 2.12 muestra los promedios del comportamiento esfuerzo en función de la deformación para cada uno de los experimentos. Se puede observar que para la mezcla reactiva, la membrana alcanza una mayor deformación con un menor esfuerzo, lo que puede indicar un efecto lubricante o plastificante de la mezcla en la estructura del polímero. También se observan cambios importantes para el aceite de *Jatropha* y el Biodiésel, pues disminuyen el esfuerzo y la deformación máxima que puede alcanzar la membrana. Por otro

lado no se evidencia un cambio muy significativo para la interacción con agua destilada y con metanol. El efecto de la mezcla metanol-NaOH, no se alcanza a apreciar porque los valores obtenidos son muy bajos (1,14 MPa vs 1,58%), sin embargo, estos valores indican un fuerte cambio en la estructura del polímero, por lo cual se decidió realizar un análisis por medio de microscopía electrónica de barrido SEM.

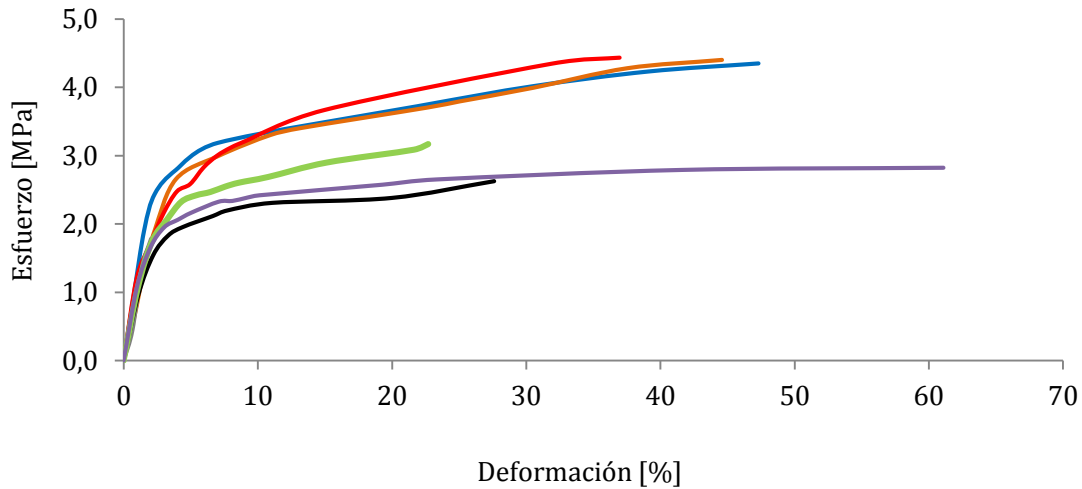


Figura 2.12. Resultados pruebas de tensión para las sustancias evaluadas y ensayo reacción química
 Fibra blanco (azul), Agua destilada (naranja), Metanol (rojo), Metanol-NaOH (gris),
 Aceite de Jatropha (negro), Biodiésel (verde), Mezcla Reactiva (púrpura)

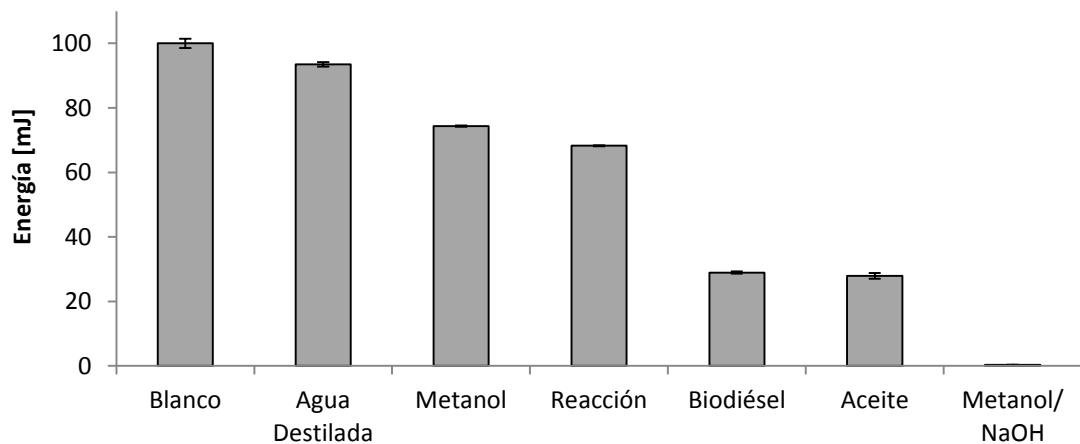


Figura 2.13. Energía a la ruptura para las membranas de fibra hueca evaluadas

La Figura 2.13 muestra la energía que se requiere para romper cada muestra. Se puede confirmar el daño estructural de las membranas por la acción de la mezcla metanol-NaOH, ya que la energía requerida es mínima (0,3 mJ), así mismo se puede observar que la mezcla reactiva disminuye en aproximadamente un 30% la resistencia de la membrana, mientras el aceite de *Jatropha* y el biodiésel, la disminuyen aproximadamente un 70%.

Finalmente, la Figura 2.14 muestra las micrografías para la membrana sumergida en la solución de metanol-NaOH. Se puede evidenciar la presencia de grietas en la superficie (a) e incrustaciones del NaOH (b), también la destrucción de algunos poros (c) y un daño estructural generalizado (d). Al revisar las recomendaciones del fabricante, se indica que el rango de pH establecido para esta membrana es de 4,0 a 10,0, y la solución de metanol-NaOH presentó un pH de 9,7 (20°C), por lo que se ubica en el límite establecido de operación. También es importante aclarar que a la temperatura del ensayo, el efecto corrosivo del NaOH es mayor, con lo cual el ataque a la estructura de la membrana se favorece.

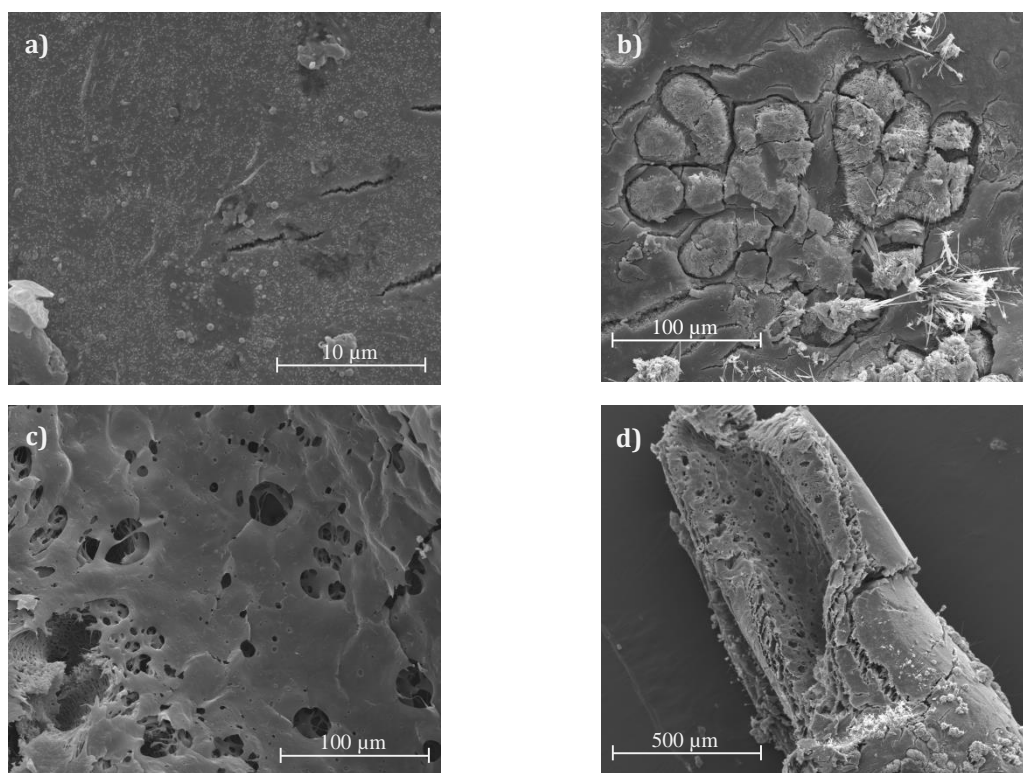


Figura 2.14. Micrografías de la membrana de fibra hueca expuesta a la solución metanol-NaOH

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que se deben evitar tensiones durante la manipulación de la membrana, tanto en la construcción del módulo, como en su operación. Esto permitirá evitar modificaciones en su morfología que afecten los resultados obtenidos. Se requiere que la construcción asegure un soporte adecuado que no permita la tensión del empaque, cuando la presión del sistema aumente. Así mismo, los resultados permiten determinar que se debe minimizar el contacto de la solución metanol-NaOH pura con las membranas, por lo cual se decidió que el alimento de metanol siempre se inicie cuando el reactor se encuentre totalmente inundado con aceite.

2.3 Caracterización de las propiedades de transporte del módulo con membranas de fibra hueca

El objetivo de caracterizar las propiedades de transporte de las sustancias presentes en la mezcla reactiva, es establecer la selectividad del módulo de fibra hueca, bajo las mismas condiciones y en el mismo equipo en que se llevarán a cabo los experimentos con reacción química. Esto garantiza que las condiciones de la caracterización, sean las más cercanas a las de operación real del reactor.

2.3.1 Materiales

Materiales

Se utilizó aceite de *Jatropha* crudo, extraído a partir de las semillas; metanol grado industrial, suministrado por Quidiscol (Bogotá D.C., Colombia); glicerol grado USP, suministrado por Quimland Ltda (Bogotá D.C., Colombia); y biodiésel de *Jatropha* (pureza del 97%) producido para esta investigación. En la preparación de las muestras para cromatografía de gases, se utilizó tricaprina, suministrada por Fuka (Steinheim, Alemania); N,O-Bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida - BSTFA, suministrada por Supelco (Bellefonte PA, USA); n-hexano grado analítico (pureza 95%) y piridina grado analítico, suministrados por Panreac (Barcelona, España).

Para la construcción de los módulos, se utilizaron membranas de fibra hueca para ultrafiltración en PES con MWCO de 50 kDa, suministradas por PAM Membranas Seletivas

Ltda (Río de Janeiro, Brasil); resina XIAMETER HS II Base + XIAMETER RTV-3081 Curing Agent, suministradas por Dow Corning Corporation (Midland MI, USA); resina poliéster Cristalán 863, Metiletilcetona peróxido y Secan 709 (octoato de cobalto al 6%), suministrados por Andercol S.A (Medellín, Colombia).

Equipos

Los experimentos se realizaron en el equipo diseñado específicamente para el proyecto del cual hace parte la presente tesis, descrito en el Anexo C. El metanol y el glicerol en las muestras, se cuantificaron utilizando una balanza de humedad ADAM AMB 50 (Adam Equipment Co Ltd, USA) con resolución de 0,01% en peso. El análisis de la composición del permeado y retenido (base libre de metanol y glicerol), se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania), con el procedimiento descrito en el Anexo B.

2.3.2 Diseño experimental

Planeación de experimentos

Para el objetivo que se persigue en los experimentos de permeabilidad de las sustancias puras, las mezclas glicerol-metanol y la mezcla cuaternaria, la metodología de diseño de un factor a la vez es la adecuada, pues evalúa todos los niveles para cada factor experimental. Las variables que tienen una influencia mayor en la permeabilidad son morfología de la membrana, temperatura de operación, presión transmembranal (ΔP), área activa de membrana y tipo de sustancia a permear. A continuación se definen los factores (constantes y variables) del experimento, y los niveles de estudio.

- **Morfología de la membrana:** se seleccionó la membrana de fibra hueca en PES para ultrafiltración, con MWCO de 50kDa, de acuerdo a los resultados de las pruebas de selección y caracterización descritas en la sección 2.1.
- **Temperatura:** se determinó un valor fijo de 50°C, que es el mismo al que se llevarán a cabo los experimentos con reacción química.

- Presión transmembranal (ΔP): teniendo en cuenta que las pruebas hidrostáticas demostraron que el equipo diseñado para los experimentos soporta presiones hasta de 5 bar, se definió como intervalo de experimentación valores entre 1 y 4 bar. Esta variable se estudió en cuatro niveles: 1, 2, 3 y 4 bar.
- Área activa de membrana: Se determinó en $2,78 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ para los ensayos de las mezclas puras y mezclas glicerol-metanol, y en $2,18 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ para el ensayo con la mezcla cuaternaria.
- Tipo de sustancia a permear: esta variable se especificó de acuerdo a las sustancias presentes en la mezcla reactiva. Para ello, se definió realizar tres conjuntos de experimentos: sustancias puras, mezclas glicerol-metanol y una mezcla cuaternaria.

Los experimentos para las sustancias puras, se estudiaron en cuatro niveles: aceite de *Jatropha*, metanol, biodiésel y glicerol.

El intervalo de experimentación para las mezclas glicerol-metanol, se determinó entre 25 y 75%, con tres niveles de estudio: 25%, 50% y 75%. Así se logra observar, junto con los resultados para el glicerol y metanol puros, cómo varía la permeabilidad a medida que aumenta la concentración de glicerol en la fase alcohólica.

Por otro lado, el objetivo de evaluar la permeabilidad de la mezcla cuaternaria, fue observar cambios en el transporte a través de la membrana cuando se encontraban presentes todas las sustancias. Esto permitió determinar la retención de cada sustancia en una configuración de operación cercana a la utilizada en los ensayos con reacción química. Los resultados de la caracterización del módulo con membranas de PES, mostraron que el metanol fue la sustancia que presentó la mayor permeabilidad. Por tanto, la configuración del RPLD debe considerar una zona inicial, sin membranas, donde se alcance una conversión adecuada. Esto con el fin de evitar la pérdida de metanol que se hubiera presentado, si las membranas se hubieran ubicado en toda la longitud del reactor. Esta zona de pre-reacción, se determinó en el 25% de la longitud normalizada del reactor, donde se alcanza una conversión máxima reportada del 77,4%, con una relación molar

metanol-aceite de 6:1 (Narváez *et al.*, 2009). Se prepararon dos mezclas, fase oleosa y fase alcohólica, con la composición descrita en la Tabla 2.2 y se alimentaron al sistema, garantizando una composición de la mezcla reactiva de acuerdo a la conversión y relación molar definidas anteriormente (mezcla reactiva en Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Composición porcentual másica de la mezcla cuaternaria

Sustancia	Fase	Fase	Mezcla
	Oleosa	Alcohólica	Reactiva
	82,2	17,8	100
Aceite de Jatropha	22,4	0,0	18,5
Metanol	0,0	63,6	11,2
Biodiésel	77,6	0,0	63,9
Glicerol	0,0	36,4	6,4

En todos los experimentos, los cálculos del flux de permeado se realizaron con el promedio de los datos de masa por unidad de área de membrana en función del tiempo (Ecuación 2.1) y el coeficiente de permeabilidad L_p , se determinó como la pendiente de la recta flux en función de la presión transmembranal (Ecuación 1.5). Por su parte, el coeficiente de retención (R) de la membrana a los diferentes compuestos de la mezcla cuaternaria, fue calculado de acuerdo a la Ecuación 2.2.

Procedimiento experimental

Se construyeron dos tipos de módulo de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo D, y con la configuración mostrada en la Tabla 2.3. Cada módulo se instaló en el equipo y se utilizó de acuerdo al tipo de experimento.

Tabla 2.3. Características del módulo con MFH - Ensayos de permeabilidad

Módulo	Experimento	Área activa [m ²]	Longitud Activa [m]	Número de Membranas
1	Sustancias puras	2,78*10 ⁻²	0,670	22
	Mezclas glicerol-metanol			
2	Mezcla cuaternaria	2,18*10 ⁻²	0,525	22

En los experimentos para los compuestos puros y las mezclas metanol-glicerol, el sistema se precalentó a 50°C. Posteriormente, se alimentó la sustancia a evaluar, utilizando una bomba dosificadora, con el máximo flujo y a la temperatura del ensayo. La masa en el reactor se mantuvo a la temperatura de operación y cuando el sistema se inundó totalmente, se llevó hasta una presión manométrica de 1 bar. La presión se ajustó con la bomba dosificadora, cumpliendo el balance de materia entre el alimento y el permeado. El equipo se estabilizó durante 10 minutos y posteriormente, se tomaron datos de la masa de alimento y permeado cada 5 minutos durante la primera hora, y luego, cada 10 minutos hasta alcanzar 100 minutos de operación. Finalmente, el sistema se llevó hasta la siguiente presión de operación, repitiendo el procedimiento para el control de la presión y la toma de datos. Para las mezclas metanol-glicerol, se tomó una muestra de aproximadamente 10 ml al final de cada experimento, y se determinó su composición por gravimetría.

Para los ensayos de permeabilidad de la mezcla cuaternaria, el sistema se precalentó a 50°C. Luego, se inició el alimento de las fases oleosa ($4,2 \text{ g min}^{-1}$) y alcohólica ($0,9 \text{ g min}^{-1}$), utilizando dos bombas dosificadoras. Las corrientes de alimento y la masa en el reactor, se mantuvieron a la temperatura de operación. Los flujos de alimentación se controlaron con las bombas dosificadoras y la presión del sistema, se controló con una válvula de aguja ubicada a la salida de la corriente de retenido. El sistema se inundó totalmente y se llevó hasta la presión manométrica de 1 bar, con la válvula de retenido ligeramente abierta, para garantizar un flujo axial a lo largo del reactor. Una vez alcanzada la presión de operación, el equipo se estabilizó durante 15 minutos. Posteriormente, se tomaron datos de la masa del alimento (fases oleosa y alcohólica) y del permeado cada 5 minutos durante la primera hora, y luego, cada 10 minutos hasta alcanzar 100 minutos de operación. Se tomaron muestras de aproximadamente 10 ml al final de cada experimento, tanto para el retenido como para el permeado. La cantidad de metanol presente en las muestras, se determinó por gravimetría, inmediatamente tomada la muestra. Luego, las muestras se dejaron decantar por 5 minutos, se separaron y se pesó cada fase. Posteriormente, se tomó una muestra de aproximadamente 15 mg de la fase liviana y se preparó para su análisis por cromatografía de gases, según el procedimiento descrito en el Anexo B. La fase pesada se llevó a un horno a 60°C, con el fin de concentrar el glicerol. Después, se lavó 3 veces con 10 ml de n-hexano, y se llevó de nuevo al horno, hasta peso constante, determinando la cantidad de glicerol presente.

2.3.3 Resultados y discusión

Permeabilidad de las sustancias puras y las mezclas glicerol-metanol

La Figura 2.15 muestra los resultados de las pruebas de permeabilidad para las sustancias puras y las mezclas glicerol-metanol. Se puede observar que las sustancias que presentan una mayor permeabilidad son el metanol y las mezclas glicerol-metanol al 25% y 50%. Por su parte, las que presentan una permeabilidad más baja son el glicerol, el aceite de Jatropha y la mezcla glicerol-metanol al 75%. El biodiésel presenta una permeabilidad intermedia entre las sustancias evaluadas.

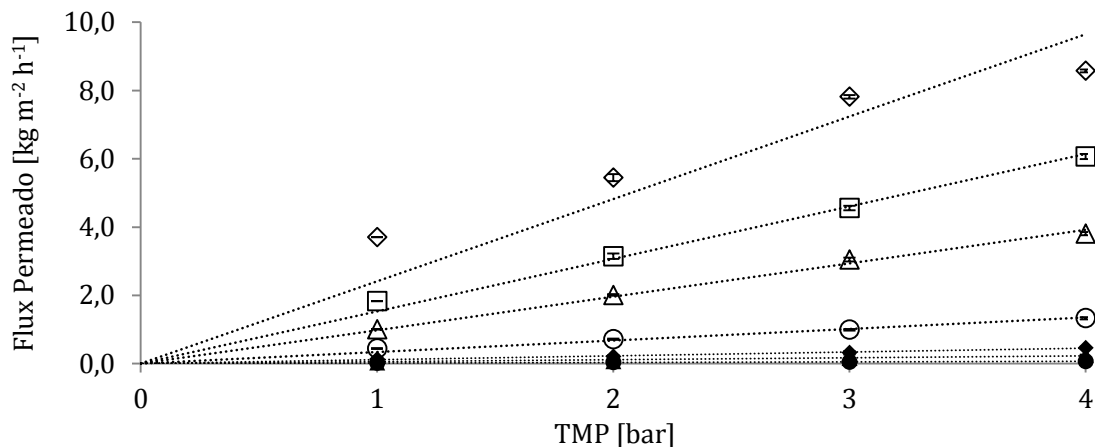


Figura 2.15. Permeabilidad del módulo de MFH a los compuestos presentes en la mezcla reactiva Metanol (◇), G-M 25% (□), G-M 50% (△), Biodiésel (○), G-M 75% (◆), Aceite (▲), Glicerol (●)

En la Tabla 2.4 se muestran los valores de ajuste lineal, para el coeficiente de permeabilidad L_p . Estos valores se graficaron y se contrastaron los valores de la viscosidad para cada tipo de sustancia evaluada, a la temperatura de operación (Figura 2.16). El objetivo era observar la relación que tiene ésta propiedad con el coeficiente de permeabilidad. De acuerdo con la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ecuación 1.4), ésta relación es inversa, lo cual también se puede observar en los resultados obtenidos. Lo anterior explica, porque el aceite de Jatropha, a pesar de tener ácidos grasos de pesos moleculares considerablemente superiores al del

glicerol, presenta un flux de permeado más alto que éste, pues su viscosidad el alrededor de 5 veces más baja que la del glicerol.

Tabla 2.4. Coeficiente de permeabilidad para los compuestos puros y las mezclas metanol-glicerol

Sustancia	L_P [kg m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	R ²
Metanol	2,41	0,980
Glicerol-Metanol 25% p/p	1,54	0,999
Glicerol-Metanol 50% p/p	0,98	0,999
Biodiésel de Jatropha	0,34	0,996
Glicerol-Metanol 75% p/p	0,11	0,997
Aceite de Jatropha	0,06	0,969
Glicerol	0,02	0,995

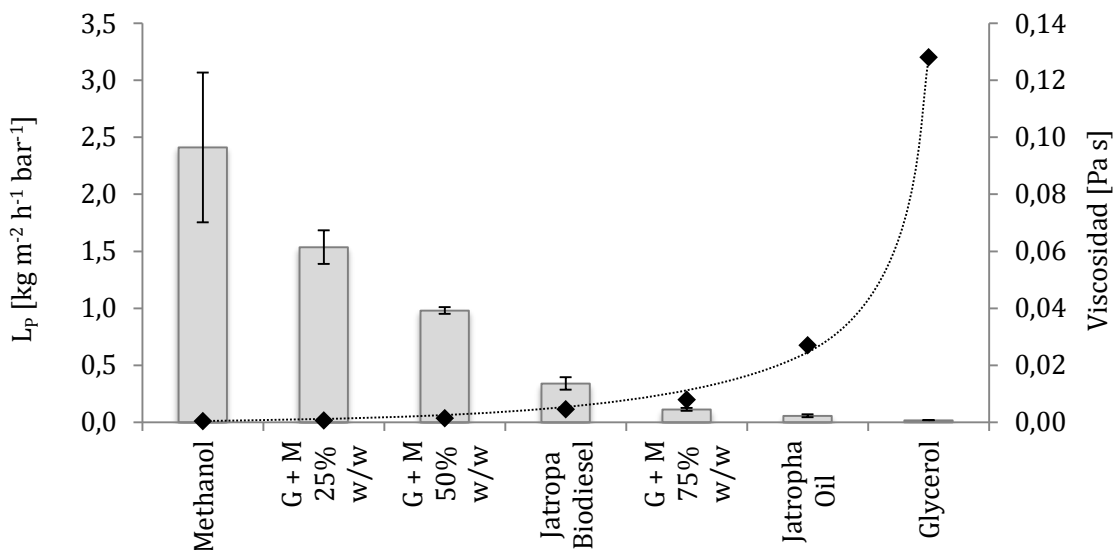


Figura 2.16. Coeficiente de permeabilidad (barras) y viscosidad dinámica (◆) para las sustancias puras y las mezclas glicerol – metanol. Temperatura 50°C

La comparación entre los valores de L_P para cada sustancia, también permite predecir el comportamiento de la separación en el reactor. Se puede observar que la mayor selectividad se tiene para el glicerol, y el aceite de Jatropha. Sin embargo, con mezclas glicerol-metanol mayores al 50% en peso, se favorece la selectividad de la membrana hacia el biodiésel. Esta observación es importante, porque determina que la relación molar metanol-aceite que se debe usar en los ensayos de reacción química, debe garantizar la cantidad de metanol

suficiente para favorecer la permeación del glicerol, sin que se afecte de manera considerable el avance de la reacción de metanólisis.

Permeabilidad de la mezcla cuaternaria

La Figura 2.17 muestra los resultados de la permeabilidad de las sustancias presentes en la mezcla cuaternaria. Se puede observar que el comportamiento del glicerol y el metanol es muy similar, y se pueden considerar como una sola sustancia. También se puede observar que para el metanol y el glicerol, la tendencia se desvía un poco de la linealidad esperada (Tabla 2.5). Esto puede deberse al efecto de la polarización de la membrana, donde el aumento de la concentración de glicerol cerca de la superficie, genera un efecto difusivo en sentido contrario, hacia la solución, creando una resistencia adicional a la transferencia de masa e induciendo un comportamiento tipo sigmoide en la permeabilidad. Es poco probable que en estos ensayos se observe el efecto del ensuciamiento, pues el tiempo de operación de la membrana solamente fue de 100 minutos y para que este efecto se pueda observar en un flujo tangencial, se requieren varias horas de operación, quizá días (Habert *et al.*, 2006).

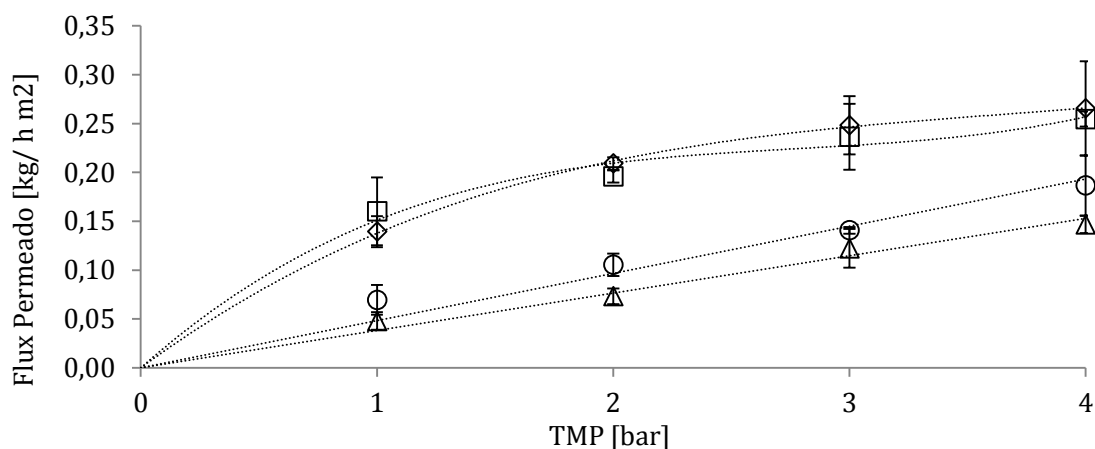


Figura 2.17. Permeabilidad del módulo de MFH – Mezcla Cuaternaria
Metanol (◇), Glicerol (□), Aceite de Jatropha (△), Biodiésel (○)

Los valores de L_p calculados para las sustancias presentes en la mezcla cuaternaria (Tabla 2.5), permiten observar que la selectividad de la membrana para el biodiésel y el aceite, es mayor que para el metanol-glicerol, lo cual demuestra lo predicho a partir de la observación

de L_p para las sustancias puras, donde se afirmó que mezclas con una composición másica de glicerol menor al 50%, favorecerían la selectividad de la membrana para el biodiésel.

Tabla 2.5. Coeficientes de permeabilidad para la mezcla cuaternaria

Sustancia	L_p [kg m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	R ²
Metanol	0,079	0,954
Glicerol	0,076	0,938
Biodiésel de Jatropha	0,048	0,992
Aceite de Jatropha	0,038	0,995

Si se comparan los valores de L_p calculados para cada sustancia pura, con los calculados para la mezcla cuaternaria (Tablas 2.4 y 2.5), se observa que éste último es alrededor de 10 veces mas pequeño, con excepción del aceite de Jatropha, que disminuyó muy poco. Esta disminución se debe a que el transporte a través de la membrana deja de ser exclusivo para una sola especie y se vuelve competitivo, de acuerdo a la selectividad de la membrana. Por tanto, la masa permeada de cada sustancia por unidad de área, es mas pequeña.

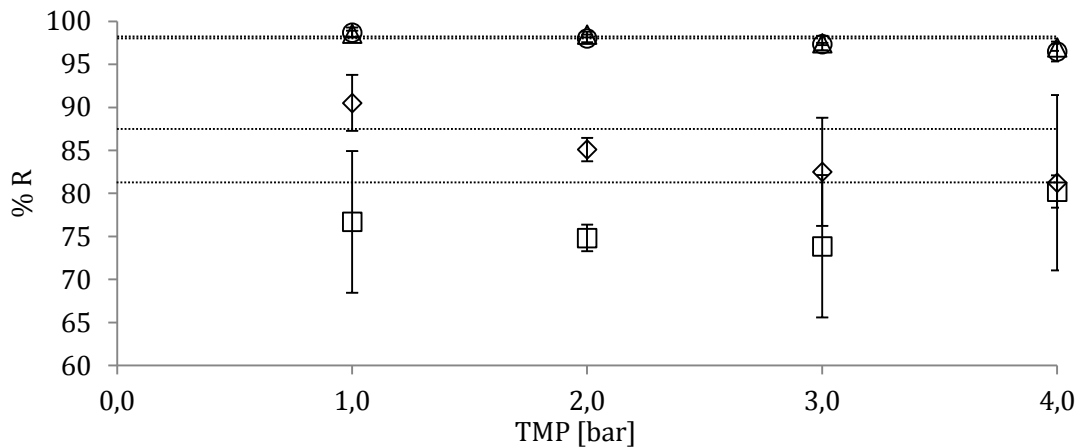


Figura 2.18. Porcentaje de retención para la mezcla cuaternaria Metanol (◇), Glicerol (□), Aceite de Jatropha (△), Biodiésel (○)

En cuanto al porcentaje de retención (Figura 2.18), se puede observar que la membrana presenta valores de retención promedio de 76,4% para el glicerol, 84,8 % para el metanol, 97,7% para el biodiésel y 97,9% para el aceite. Esto confirma la capacidad de separación de

la membrana y su selectividad para el aceite y biodiésel, bajo las condiciones de reacción. También se observa que al aumentar la TMP, el porcentaje de retención del biodiésel, el aceite y el metanol, presentan una tendencia decreciente.

La Figura 2.19 muestra la composición del permeado para cada una de las TMP evaluadas. Se puede observar que la mayor cantidad de glicerol, se logra retirar con una TMP de 1 bar. Presiones por encima, no mejoran la separación del glicerol, pero si aumentan la permeación del biodiésel. Esta observación, confirma la tendencia del porcentaje de retención para el biodiésel, que disminuye cuando aumenta la TMP.

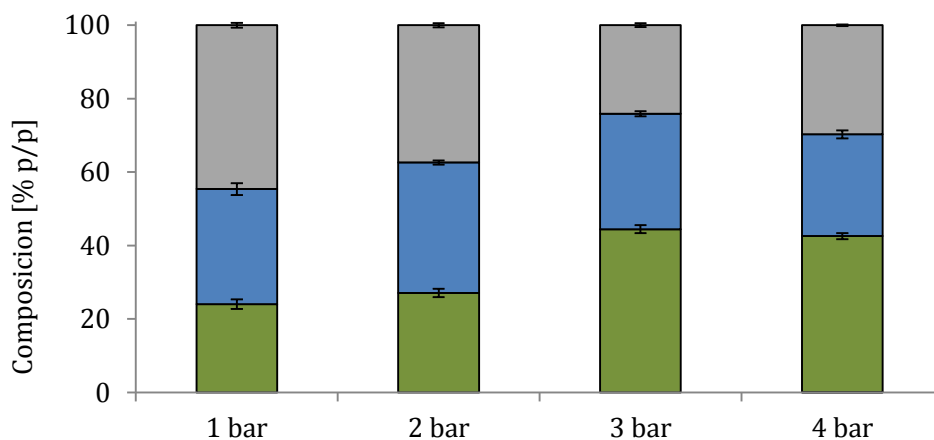


Figura 2.19. Composición del permeado vs TMP
Glicerol (■), Metanol (■), Aceite de Jatropha (■), Biodiésel (■)

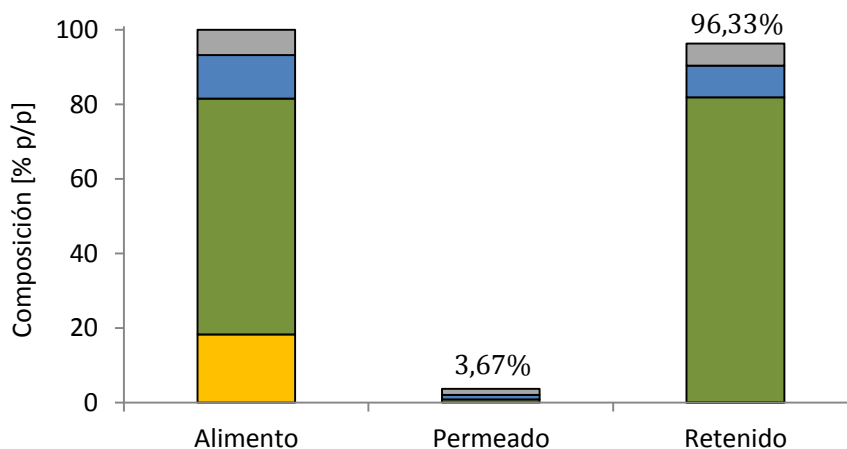


Figura 2.20. Composición para las corrientes de alimento y producto. Mezcla Cuaternaria ($\Delta P=1\text{bar}$)
Glicerol (■), Metanol (■), Aceite de Jatropha (■), Biodiésel (■)

Finalmente, la Figura 2.20 muestra la composición másica y la relación entre los flujos de alimento, retenido y permeado, para la mezcla cuaternaria a 1 bar, pues es la que tuvo resultados con mayor potencial.

En resumen, de los resultados obtenidos se puede inferir que los ensayos con reacción química, se deben realizar con relaciones molares que garanticen una composición másica de glicerol, menor al 50% en la fase alcohólica. También permiten determinar que la presión transmembranal adecuada para los ensayos con reacción química, debe ser 1 bar. Estos dos resultados principales, buscan garantizar la selectividad de la membrana al biodiésel y la posibilidad de desplazar el equilibrio en la metanólisis.

3. Evaluación experimental del reactor de película líquida descendente acoplado al módulo con membranas de fibra hueca

En este capítulo se presenta el diseño de experimentos, los resultados y el análisis de los mismos, para la evaluación del reactor de película líquida descendente (RPLD) acoplado al módulo con membranas de fibra hueca, en la producción de ésteres metílicos. La evaluación del reactor se inició con una serie de experimentos, que permitieron determinar la máxima conversión del RPLD sin membranas, variando únicamente el flujo de aceite. Posteriormente se realizaron dos conjuntos de experimentos, cuyo objetivo fue estudiar la influencia de las variables relación molar metanol-aceite y ubicación de las membranas dentro del reactor.

3.1 Materiales y métodos

Materiales

Para los ensayos de metanólisis, se utilizó aceite de *Jatropha* crudo, extraído a partir de las semillas, con la composición y propiedades que se presentan en la Tabla 3.1. Metanol grado industrial, suministrado por Quidiscol (Bogotá D.C., Colombia) e hidróxido de sodio grado analítico (pureza del 98%) suministrado por Panreac (Barcelona, España). En la preparación de las muestras para cromatografía de gases, se utilizó tricaprina, suministrada por Fuka (Steinheim, Alemania); N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida - BSTFA, suministrada por Supelco (Bellefonte PA, USA); n-hexano grado analítico (pureza 95%) y piridina grado analítico, suministrados por Panreac (Barcelona, España).

Para la construcción de los módulos, se utilizaron membranas de fibra hueca para ultrafiltración en PES con MWCO de 50 kDa, suministradas por PAM Membranas Seletivas Ltda (Río de Janeiro, Brasil); resina XIAMETER HS II Base + XIAMETER RTV-3081 Curing

Agent, suministradas por Dow Corning Corporation (Midland MI, USA); resina poliéster Cristalán 863, metiletilcetona peróxido y Secan 709 (octoato de cobalto al 6%), suministrados por Andercol S.A (Medellín, Colombia). En la determinación de las propiedades del aceite, se utilizó reactivo de Karl Fisher CombiTitrant 5, e hidróxido de sodio en isopropanol (0,1 N), suministrados por Merck KGaA (Darmstadt, Alemania).

Tabla 3.1. Composición y propiedades del aceite de Jatropha empleado para los ensayos

Ácido Graso	Composición [%peso]	Propiedad	Valor
Mirístico	0,10	Valor ácido [mg KOH g ⁻¹] ⁴	0,240
Palmítico	12,11	Contenido de agua [% peso] ⁵	0,064
Palmitoléico	0,75		
Esteárico	6,02		
Oléico	35,75		
Linoléico	44,93		
Linolénico	0,34		

Equipos

Los ensayos se realizaron en el equipo diseñado específicamente para el proyecto del cual hace parte la presente tesis, descrito en el Anexo C. El análisis de la composición del permeado y retenido (base libre de metanol y glicerol), se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania), con el procedimiento descrito en el Anexo B. El contenido de metanol en las muestras, se cuantificó utilizando una balanza de humedad ADAM AMB 50 (Adam Equipment Co Ltd, USA) con resolución de 0,01% en peso. Las determinaciones de valor ácido y contenido de agua para el aceite, se realizaron en un titulador automático Mettler Toledo T50, equipado con un electrodo D113 y D143, respectivamente (Buchs, Suiza).

⁴ Realizado de acuerdo al estándar ASTM D664

⁵ Realizado de acuerdo al estándar ASTM D4377

3.2 Diseño Experimental

Planeación de experimentos

El objetivo de la evaluación del RPLD acoplado al módulo con membranas de fibra hueca, es determinar la capacidad de las membranas para desplazar el equilibrio químico, retirando parte del glicerol producido en la reacción de metanólisis. Por tanto, el diseño de los experimentos requiere tener en cuenta los factores que afectan la reacción de metanólisis y los que afectan el transporte a través de la membrana.

Las variables de respuesta para los experimentos son conversión del aceite (Ecuación 3.1), rendimiento hacia ésteres metílicos (Ecuación 3.2) y permeabilidad de las diferentes sustancias (Ecuación 2.1).

$$\text{Conversión} = \frac{[TG_0] - [TG_t]}{[TG_0]} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{[EM_t]}{3[TG_0]} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Las variables que más influyen en la metanólisis de aceites y grasas son temperatura, contenido de agua y ácidos grasos libres en las materias primas, porcentaje de catalizador y relación molar metanol-aceite. Así mismo, los trabajos realizados por Narváez (Narváez, 2006) y Cadavid (Cadavid, 2012), demuestran que para el RPLD el flujo de aceite y la fracción empacada son variables importante en la reacción. Por otro lado, las variables más importantes para la operación del módulo con membranas de fibra hueca son morfología de la membrana, temperatura de operación, presión transmembranal, área activa de membrana y tipo de sustancia a permear. A continuación se definen los factores (constantes y variables) del experimento y los niveles de estudio.

- **Temperatura:** Aunque temperaturas altas favorecen la reacción, esta variable está limitada por la temperatura de ebullición del metanol (57°C @ 560 mmHg). Por esto, y para evitar inconvenientes de pérdidas por evaporación en la toma de muestras, se definió una temperatura de 50°C.

- Contenido de agua y ácidos grasos en las materias primas: Esta variable no se controló, simplemente se utilizó el aceite de *Jatropha* con las condiciones que se muestran en la Tabla 3.1.
- Porcentaje de catalizador: Se determinó un valor constante de 0,75% en peso con respecto al aceite, teniendo en cuenta que las condiciones más usuales para el uso de catalizadores alcalinos homogéneos, son en el intervalo de 0,5% a 1% en peso con respecto al de aceite (*Srivastava et al., 2000*). Adicionalmente, ensayos previos realizados por el grupo de investigación, demostraron que con un valor de 0,75%, se obtienen conversiones cercanas al 92% en un reactor de película líquida descendente, operado en co-corriente.
- Relación molar metanol-aceite: Los resultados obtenidos para la caracterización de la membrana seleccionada, determinaron que los ensayos con reacción química se debían realizar con relaciones molares, que garantizaran una composición másica de glicerol menor o igual al 50% en la fase alcohólica. Este límite inferior coincide con una relación molar de 6:1. Así mismo, se estableció que el metanol es la sustancia que presenta una permeabilidad más alta, por tanto se requiere evaluar relaciones molares superiores a 6:1, que compensen el metanol permeado en la membrana, evitando que se afecte el avance de la reacción. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se estableció un rango de estudio comprendido entre 6 y 12, con tres niveles de estudio 6, 9 y 12.
- Flujo de aceite: Inicialmente se estimó que el flujo máximo de aceite en el reactor sería de $8,3 \text{ g min}^{-1}$, garantizando un tiempo de residencia de 30 minutos. Sin embargo, en los ensayos preeliminarios sin membranas, no ocurrió reacción química, solamente se observó flujo de aceite en la salida del reactor y unas horas después de operación, se observó el flujo correspondiente a la fase alcohólica sin reaccionar. Este comportamiento evidenció que en el interior del reactor estaba ocurriendo una inversión de fases, donde la fase alcohólica (liviana) se acumulaba. Debido a que se desconoce la hidrodinámica del reactor de película líquida descendente, se decidió aumentar el flujo de aceite, con lo cual se esperaba inducir una velocidad axial mayor, que arrastrara el metanol que ingresa al reactor, provocando la reacción. Estos ensayos permitieron definir que la reacción se

lograba con flujos de aceite mayores a 10 g min^{-1} , alcanzando conversiones alrededor del 65%.

Con el límite inferior definido, se decidió realizar ensayos a tres niveles de estudio: 10, 15 y 20 g min^{-1} . Se utilizó una relación molar metanol-aceite de 6:1, temperatura de 50°C , presión manométrica de 1 bar y 0,75% en peso de catalizador. El objetivo fue establecer el flujo al cual se alcanza una mayor conversión y con ese flujo realizar los experimentos para el reactor acoplado al módulo con membranas. Los resultados muestran que la mayor conversión se obtiene para el flujo de 15 g min^{-1} , alcanzando un valor promedio de 82,0%, después de la estabilización (Figura 3.1).

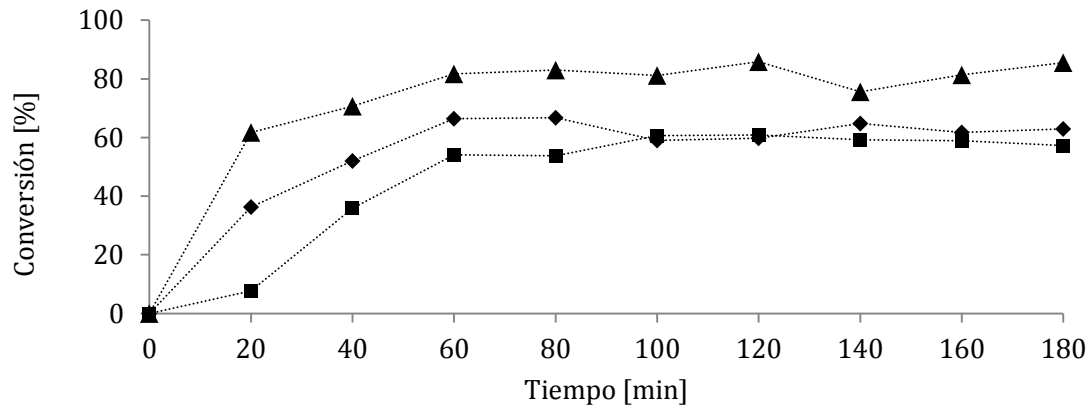


Figura 3.1. Resultados de los experimentos para determinar el flujo 10 g min^{-1} (■), 15 g min^{-1} (▲), 20 g min^{-1} (◆)

- Fracción empacada: Esta variable se refiere a la relación entre el volumen total de reactor y el volumen empacado de reactor. Se definió un valor constante de 20% de acuerdo a los trabajos de Narváez (Narváez, 2006) y Cadavid (Cadavid, 2012), donde se obtuvieron conversiones alrededor del 92% con esta fracción empacada.
- Morfología de la membrana: De acuerdo a los resultados de las pruebas de selección y caracterización, descritas en la sección 2.1, se seleccionó la membrana de fibra hueca en PES para ultrafiltración, con MWCO de 50kDa,

- Presión transmembranal (ΔP): Se determinó un valor constante de 1 bar, teniendo en cuenta los resultados de las pruebas de caracterización para la mezcla cuaternaria, descritas en la sección 2.3.
- Tipo de sustancia a permear: esta variable está definida de acuerdo a las sustancias presentes en la mezcla reactiva. Con los valores de relación molar a evaluar, se espera que el permeado tenga una concentración alta de metanol-glicerol, y concentraciones mínimas de ésteres metílicos y glicéridos (TG, DG y MG).
- Área activa de la membrana: Inicialmente esta variable se definió en $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$, esperando retirar un 30% del glicerol formado, para una relación molar 6:1. Sin embargo, cuando los experimentos para la ubicación del módulo al 25% de la longitud normalizada no alcanzaban una buena conversión, se decidió disminuir el área activa de la membrana, a $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, ya que se creyó que los resultados de la conversión estaban asociados a la cantidad de metanol que se retiraba.

Finalmente, los resultados de la caracterización del módulo con membranas de PES, mostraron que el metanol era la sustancia que presentaba la mayor permeabilidad. Por tanto, la configuración del RPLD debió considerar una zona inicial, sin membranas, donde se alcanzara una conversión adecuada. Esto con el fin de evitar la pérdida de metanol que se hubiera presentado, si las membranas se hubieran ubicado en toda la longitud del reactor. Esta observación especificó entonces, que el reactor debía tener dos zonas bien diferenciadas, una zona inicial de reacción (sin membranas) y una zona final de reacción-separación (con membranas). Teniendo en cuenta esto, se definió una nueva variable denominada “ubicación del módulo”, relacionada con la longitud desde donde se acopla el módulo con membranas de fibra hueca al RPLD. En esencia, esta variable define el tamaño de la zona de reacción-separación.

Narváez y colaboradores (Narváez *et al.*, 2009), estudiaron la conversión de la reacción de metanólisis en función de la longitud normalizada del reactor para biodiésel de palma. Se reporta en este trabajo, una conversión máxima del 77,4%, cuando se alcanza el 25% de la longitud normalizada del reactor, y una conversión máxima de 96,6% cuando se alcanza el

78%. Los ensayos se llevaron a cabo con una relación molar metanol-aceite de 6:1, temperatura de 60°C y 1% en peso de catalizador, con respecto al aceite. Estos resultados se tomaron como intervalo de estudio para la ubicación del módulo y, debido a la poca disponibilidad de aceite para los ensayos, se decidió estudiar esta variable solamente en dos niveles: 25% y 70%.

Teniendo en cuenta todos los aspectos mencionados previamente, se llevaron a cabo los experimentos descritos en la Tabla 3.2. No se llevó a cabo experimento con relación molar de 12 y ubicación en el módulo de 25% debido a las restricciones en disponibilidad de aceite de *Jatropha*.

Tabla 3.2. Diseño de experimentos para la evaluación del RPLD acoplado al módulo con MFH

Experimento	Relación Molar	Ubicación del Módulo [% LN]
1	6	25
2	9	25
3	6	70
4	9	70
5	12	70

Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado y se realizaron blancos con cada relación molar, y para cada ubicación del módulo. Para los blancos se garantizó $\Delta P = 0$, cerrando la válvula de permeado, con lo cual no hay diferencia de presión entre el reactor y la salida del permeado y por tanto no hay transporte a través de la membrana.

Se construyeron dos prototipos de módulo de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo D, y con la configuración mostrada en la Tabla 3.3. Cada módulo se acopló al haz de hilos del empaque y se instaló en el reactor, de acuerdo al experimento.

Tabla 3.3. Características de los módulos con MFH - Ensayos con reacción química

Módulo	Ubicación del Módulo	Área activa [m ²]	Longitud Activa [m]	Número de Membranas
1	0,25	5,2*10 ⁻²	0,52	53
2	0,70	9,5*10 ⁻³	0,21	24

Procedimiento Experimental

Para cada uno de los ensayos, el equipo se precalentó a 50°C y posteriormente, se inició la alimentación del aceite ajustando el flujo y la temperatura, en los valores fijados para cada experimento. El sistema se inundó y se llevó hasta la presión de operación, controlando el flujo de la corriente de retenido manualmente, garantizando siempre un flujo axial a lo largo del reactor. Una vez establecidas las condiciones de operación, se inició la alimentación de la mezcla metanol-catalizador, preparada dentro de la hora anterior a la realización del experimento. Durante los siguientes 10 minutos se ajustó la temperatura de entrada y los flujos de alimentación para el metanol. Se tomaron muestras de permeado y retenido (aproximadamente 10 ml), cada 20 minutos hasta completar 180 minutos, desde el inicio de la alimentación de la mezcla metanol-catalizador. Las muestras se dejaron decantar por 5 minutos, se separaron y se pesó cada fase. Se tomó una muestra de aproximadamente 15 mg de cada fase liviana y se preparó para su análisis por cromatografía de gases, según el procedimiento descrito en el Anexo B. La cantidad de metanol presente en cada fase, para cada muestra, se determinó por gravimetría.

Por otro lado, teniendo en cuenta que no se determinó experimentalmente la concentración de glicerol, ésta se calculó mediante los balances de materia (Ecuaciones 3.1 a 3.4). Para el cálculo se asumió que todo el glicerol presente en cada muestra se encontraba únicamente en la fase pesada (alcohólica).

En la Ecuación 3.3 M_T es la masa total del sistema reaccionante, M_P y M_R las masas de permeado y retenido, $x_{i,0}$ es la fracción másica inicial del componente i (M, TG, DG, MG, EM, G), $x_{i,j|t}$ es la fracción másica del componente i en la corriente j (permeado o retenido) en el tiempo $t = t$ e $i_{Rn|t}$ es la cantidad de componente i que reaccionó (formación o consumo) hasta el tiempo $t = t$. Los cocientes en las Ecuaciones 3.2 y 3.3 son los pesos molares de los

diferentes componentes. Finalmente, $z_{i,j|t}$ es la fracción másica del componente i (base libre de metanol y glicerol) en la corriente j , obtenida a partir de las cromatografías.

$$M_T x_{i,0} = M_P x_{i,P|t} + M_R x_{i,R|t} + i_{Rn|t} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\frac{1}{3} \frac{EM_{Rn}}{291,77} - \frac{G_{Rn}}{92,09} = 0 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$\frac{TG_{Rn}}{871,40} + \frac{DG_{Rn}}{611,13} + \frac{MG_{Rn}}{351,86} + \frac{G_{Rn}}{92,09} = 0 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$x_{i,j|t} = z_{i,j|t} (1 - x_{M,j|t} + x_{G,j|t}) \quad \text{Ecuación 3.6}$$

3.3 Resultados y discusión

Efecto de la relación molar y la ubicación del módulo en la permeabilidad de la membrana

Las Figuras 3.2 a 3.5 muestran los resultados obtenidos para el promedio de la composición del permeado en los experimentos con reacción química. Se tomaron los promedios de los últimos 60 minutos, ya que en este intervalo de tiempo la conversión alcanza un valor estable. Se esperaría que la selectividad del proceso fuera alta para el biodiésel (EM) y los glicéridos (TG, DG y MG), mostrando bajas concentraciones de los mismos para la composición del permeado. Así mismo, se esperaría que la mayor composición de la corriente de permeado, correspondiera a la mezcla glicerol-metanol.

La Figura 3.2 muestra el efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva, para la ubicación del módulo en el 25% de la longitud normalizada. Los resultados para ambas relaciones molares evaluadas son muy similares, aunque se observa que hay una mayor proporción de glicéridos y glicerol para la relación molar 6:1. Sin embargo, para ambas relaciones molares se observa una permeación

considerable de EM, lo que afecta el objetivo de desplazar el equilibrio químico, pues se retira glicerol y biodiésel al mismo tiempo.

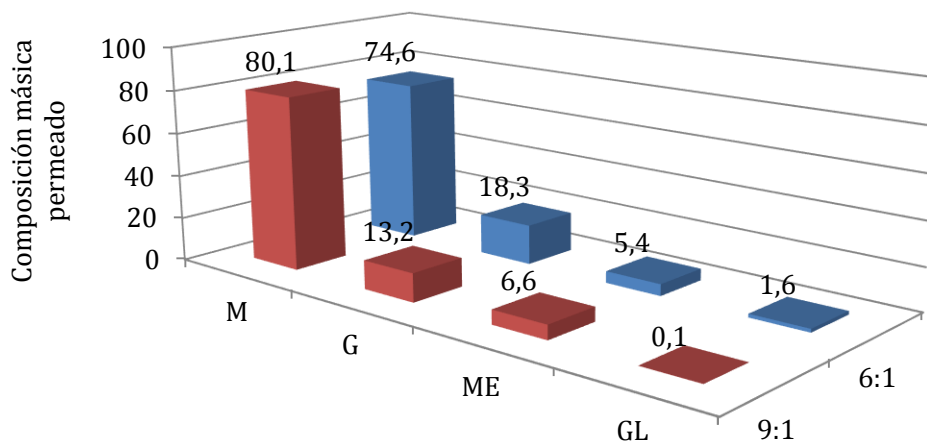


Figura 3.2. Efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva - Experimentos con reacción química. Módulo al 25% LN

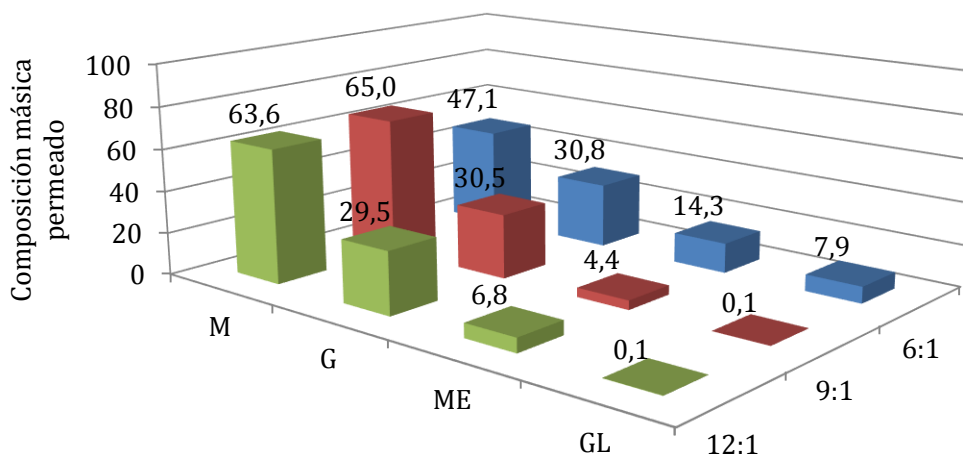


Figura 3.3. Efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva - Experimentos con reacción química. Módulo al 70% LN

La Figura 3.3 presenta el efecto de la relación molar en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva, para la ubicación del módulo en el 70% de la longitud normalizada. Los mejores resultados se obtuvieron para las relaciones molares de 9:1 y 12:1,

donde se evidencia que la cantidad de glicéridos y ésteres metílicos, es menor que para 6:1. Sin embargo, en los experimentos con relación molar 12:1, se observó que no ocurría la inversión de fases característica del proceso⁶, debido a la baja conversión y por tanto concentración de glicerol en la fase alcohólica. Esto podría suponer dificultades en las etapas posteriores de separación y purificación del producto. De igual manera, entre más alta sea la relación molar, mayor será la cantidad de metanol que debe ser retirada en las etapas de purificación y recirculada al proceso, generando costos más altos en la adquisición de equipos más grandes y ocasionando un consumo energético mayor, pues se debe procesar una mayor volumen.

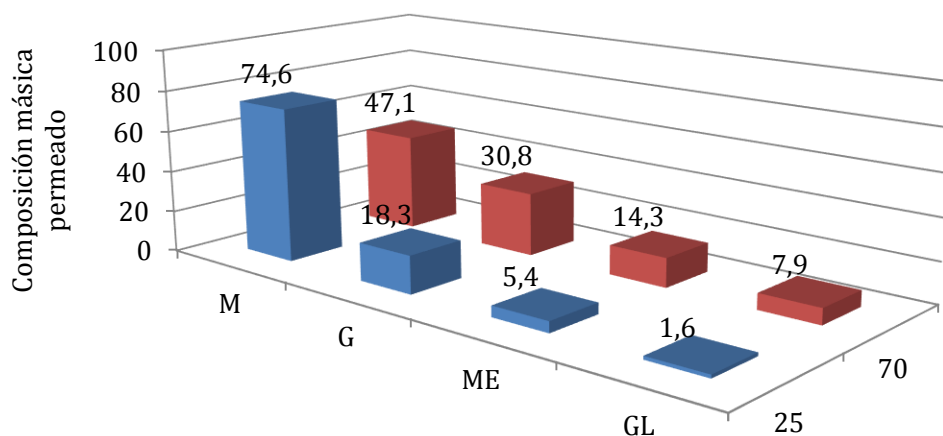


Figura 3.4. Efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Relación molar 6:1

Por su parte, los resultados para el efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva, con una relación molar de 6:1 (Figura 3.5), muestran que para la ubicación del módulo al 70% LN, se obtiene una mayor permeación de glicerol, con una menor permeación de metanol. Esto se debe al avance de la reacción cuando se alcanza el 70% LN, donde hay una mayor concentración de glicerol en la fase alcohólica.

⁶ Es un fenómeno que se presenta cuando la concentración de glicerol en la fase alcohólica es lo suficientemente alta, como para pasar a ser la fase pesada, con lo cual la fase oleosa (rica en ésteres metílicos) pasa a ser la fase liviana.

Sin embargo, se observa que la permeación de ésteres metílicos y glicéridos también es mayor, lo cual haría necesario el reprocesamiento de la fase oleosa de la corriente de permeado, ya que se requieren conversiones del 100% para producir biodiésel bajo especificaciones.

En la Figura 3.5 se muestran los resultados para el efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva, con una relación molar de 9:1. De nuevo se puede observar que para la ubicación del módulo en el 70% LN, se obtiene una mayor permeación de glicerol, con una menor permeación de metanol y de ésteres metílicos. Esto garantiza que para la configuración presentada, solamente el 0,08% de la masa permeada, corresponde a los glicéridos, evitando el reprocesamiento de esta corriente.

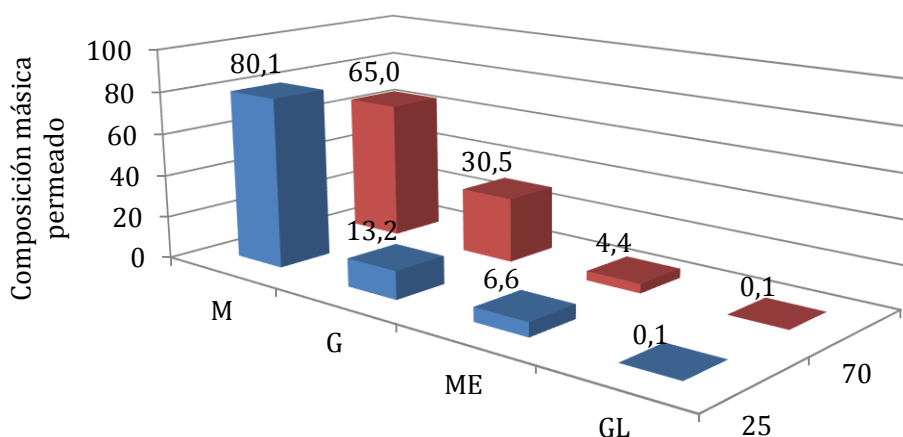


Figura 3.5. Efecto de la ubicación del módulo en la permeabilidad de los compuestos presentes en la mezcla reactiva – Experimentos con reacción química. Relación molar 9:1

Finalmente, la Figura 3.6 muestra la composición másica y la relación entre los flujos de alimento, retenido y permeado, para el experimento con relación molar 9:1 y ubicación de la membrana al 70% LN; que es la que la que obtuvo resultados con mayor potencial.

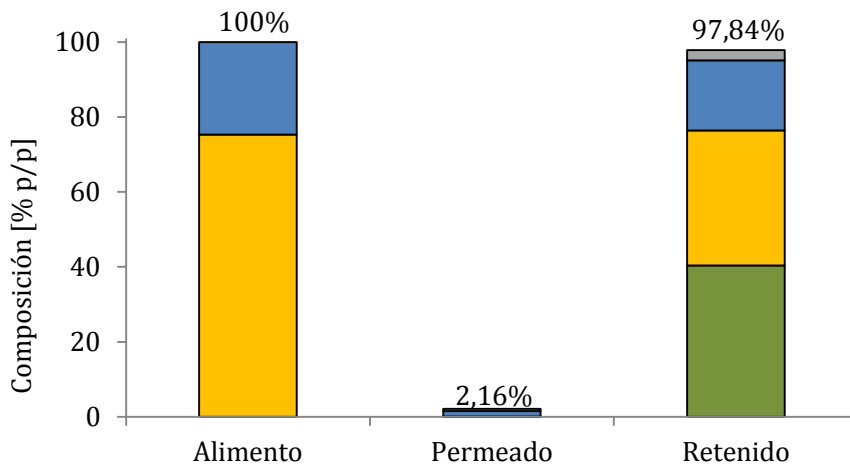


Figura 3.6. Composición para las corrientes de alimento y producto. Reacción Química ($\Delta P= 1\text{bar}$)
Glicerol (■), Metanol (■), Aceite de Jatropha (■), Biodiésel (■)

Efecto del módulo en la conversión y el rendimiento de la reacción de metanólisis

La Figura 3.7 muestra la conversión y rendimiento obtenidos en la reacción de metanólisis, para cada configuración determinada en el diseño de experimentos. Se puede observar que no hay una variación significativa para las conversiones y rendimientos, tanto cuando se varía la relación molar, como cuando se varía la ubicación del módulo en el reactor, y tampoco hay cambio en comparación con los blancos.

Los resultados obtenidos pueden indicar que la cantidad de glicerol retirada, no es suficiente para desplazar el equilibrio químico, sin embargo, se requiere la evaluación de la reacción, variando el área de la membrana para poder asegurar esta afirmación.

Al comparar estos resultados con los ensayos que se realizaron para determinar el flujo de aceite, se observa una disminución en la conversión del blanco. Esto puede deberse a errores experimentales en la determinación de la máxima conversión, o al efecto que tiene la salida lateral en la hidrodinámica del reactor, ya que en los ensayos sin membranas, la salida del reactor se encontraba en el fondo y en los ensayos con el módulo la salida era lateral.

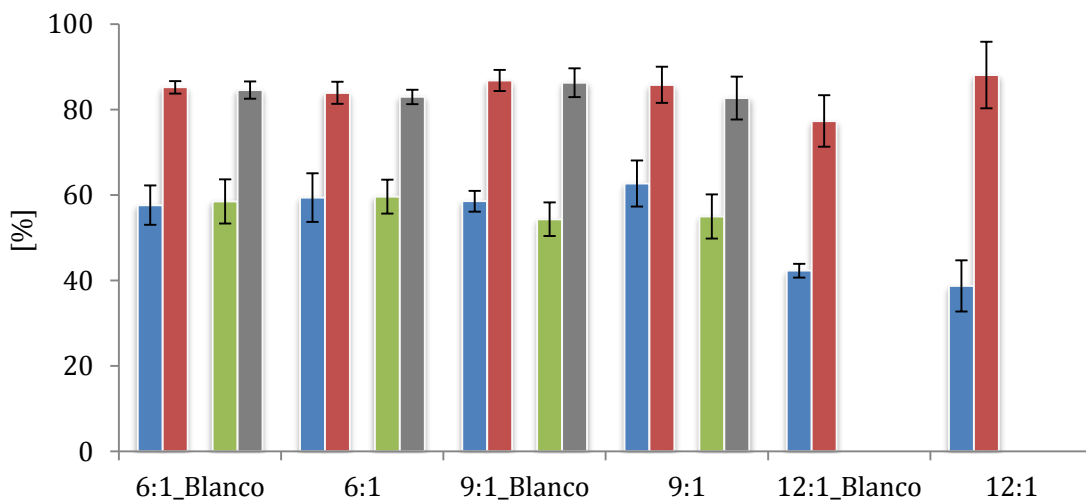


Figura 3.7. Conversión y rendimiento – RPLD acoplado al módulo con MFH
 Conversión 70% LN (■), Rendimiento 70% LN (■), Conversión 25% LN (■), Rendimiento 25% LN (■)

No es posible comparar los resultados obtenidos con reportes en la literatura para ensayos similares, ya que la configuración que se presenta en este trabajo corresponde a la retención de la fase oleosa (ésteres metílicos y glicéridos) con un flujo laminar, y en los reportes de estudios para reactores con membranas, se retienen solamente los glicéridos, con un régimen de flujo turbulento y relaciones molares altas, del orden de 30:1.

Con el fin de descartar el efecto del aceite en la conversión, se llevaron a cabo ensayos blanco con aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado (grado comestible), suministrado por Intergrasas S.A (Bogotá D.C., Colombia), con la composición y propiedades que se muestran en la Tabla 3.4. Los ensayos se llevaron a cabo con un flujo de aceite de 15 g min⁻¹, relación molar metanol-aceite de 6:1 y 0,75% en peso de catalizador con respecto al aceite.

Los resultados obtenidos (Figura 3.8) muestran que el cambio de aceite, no presenta una diferencia considerable en la conversión y rendimiento de la reacción de metanólisis. Esto puede indicar que la conversión se ve afectada solamente por la longitud del reactor (tiempo de residencia) y por la hidrodinámica del proceso.

Tabla 3.4. Composición y propiedades del aceite de Palma empleado para los ensayos

Ácido Graso	Composición [%peso]	Propiedad	Valor
Mirístico	1,1	Valor ácido [mg KOH g ⁻¹]	0,094
Palmítico	43,7	Contenido de agua [% peso]	0,040
Esteárico	4,4		
Oléico	39,9		
Linoléico	10,7		

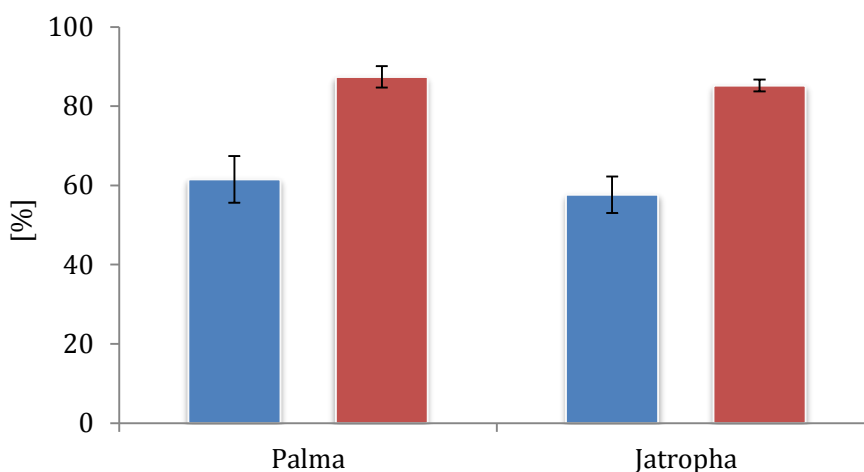


Figura 3.8. Conversión y rendimiento – RPLD. Aceites de Palma y Jatropa
 Conversión (■), Rendimiento (■)

De acuerdo con los resultados anteriores, la configuración con un mayor potencial para el estudio de la reacción-separación simultánea, es una relación molar metanol-aceite de 9:1, ubicando el módulo desde el 70% de la longitud normalizada. Este tipo de configuración brinda una mayor selectividad a la membrana para los glicéridos y ésteres metílicos, permitiendo la separación de una mezcla glicerol/metanol más concentrada. Así mismo, se recomienda realizar experimentos para evaluar el efecto del área activa de la membrana, con un reactor de mayor longitud, que garantice una conversión cercana al equilibrio. Estos experimentos permitirían estudiar el efecto de retirar diferentes proporciones del glicerol formado, sobre la conversión y rendimiento de la reacción, utilizando la configuración que dio un mejor resultado.

4. Estimación de los costos de producción de biodiésel empleando tecnología de membranas

En este capítulo se describe la metodología utilizada, la descripción general del proceso productivo y los resultados obtenidos, para la estimación de los costos de producción de biodiésel a partir de aceite de palma, empleando tecnología de membranas. No fue posible plantear los costos para la planta a partir de aceite de *Jatropha*, ya que en la actualidad en Colombia no se produce este aceite a escala comercial.

4.1 Metodología

La estimación del capital total de inversión se basó en el trabajo realizado por Castañeda (*Castañeda M., 2005*), quien llevó a cabo la simulación y evaluación económica del proceso de producción de biodiésel a partir de aceite de palma. Este trabajo reporta el uso de un reactor de película líquida descendente, en un proceso continuo, donde los productos son biodiésel y glicerol. El proceso propuesto por el autor, se revisó y se modificó para implementar el reactor de película líquida descendente acoplado al módulo con membranas de fibra hueca. Posteriormente se ajustó el costo de la planta, por medio del Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) (*Chemical Engineering Executive Editorial, 2014*), de acuerdo a la Ecuación 4.1.

$$Costo_{2013} = Costo_{2005} \left(\frac{CEPCI_{2013}}{CEPCI_{2005}} \right) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Por su parte, los costos directos e indirectos de planta, así como el capital de trabajo, se estimaron utilizando el método Lang Factors (Peters y Timmerhaus), para plantas de procesamiento de fluidos (*Seider et al., 2003*). Los costos de materias primas y precio de venta de los productos, se estimaron de acuerdo a los valores actuales del mercado.

Finalmente, se realizó un estimativo de la rentabilidad del proceso, mediante la determinación de los indicadores valor presente neto (VPN) y tasa interna de retorno (TIR).

4.2 Proceso de producción estimado

El proceso de producción en que se basó la estimación de los costos se presenta en la Figura 4.1. Así mismo, los equipos proyectados para la estimación se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Principales equipos para el proceso de producción de biodiésel propuesto

Nombre	Descripción – Función
HE – 001	Intercambiador de calor: Acondicionar la temperatura del aceite para la reacción.
M – 001	Tanque mezclador con calentamiento y agitación: Preparación de la mezcla metanol/NaOH.
R – 001	Reactor de película líquida descendente acoplado al módulo con membranas de fibra hueca: Reacción de metanólisis.
HE – 002	Intercambiador de Calor: Enfriar la corriente de retenido que abandona el reactor.
S – 001	Separador (Decantador): Separar las fases pesada y liviana que provienen de la corriente de retenido
R – 002	Reactor de neutralización: Neutralizar las fases ricas en ésteres metílicos
W – 001	Columna de lavado: Lavar con agua la sal de sodio, el glicerol y metanol de la fase rica en ésteres metílicos
S – 003	Separador (Decantador): Separar las fases pesada y liviana que provienen de la columna de lavado.
HE – 004	Intercambiador de Calor: Calentar la fase liviana que abandona el separador S – 003.
FL – 001	Separador flash: Separar el agua y metanol de la corriente rica en ésteres metílicos.
D – 001	Secador: Retirar la humedad presente en el producto para dejarlo bajo especificaciones
HE – 003	Intercambiador de Calor: Enfriar la corriente de permeado que abandona el reactor.
S – 002	Separador (Decantador): Separar las fases pesada y liviana que provienen de la corriente de permeado.
R – 003	Reactor de neutralización: Neutralizar las fases ricas en glicerol.
CT – 001	Centrífuga: Separar la sal de sodio de la corriente rica en glicerol.
DC – 002	Columna de destilación: Separar el agua y metanol de la glicerina.
DC – 001	Columna de destilación: Separar el metanol para recicló y el agua para tratamiento.

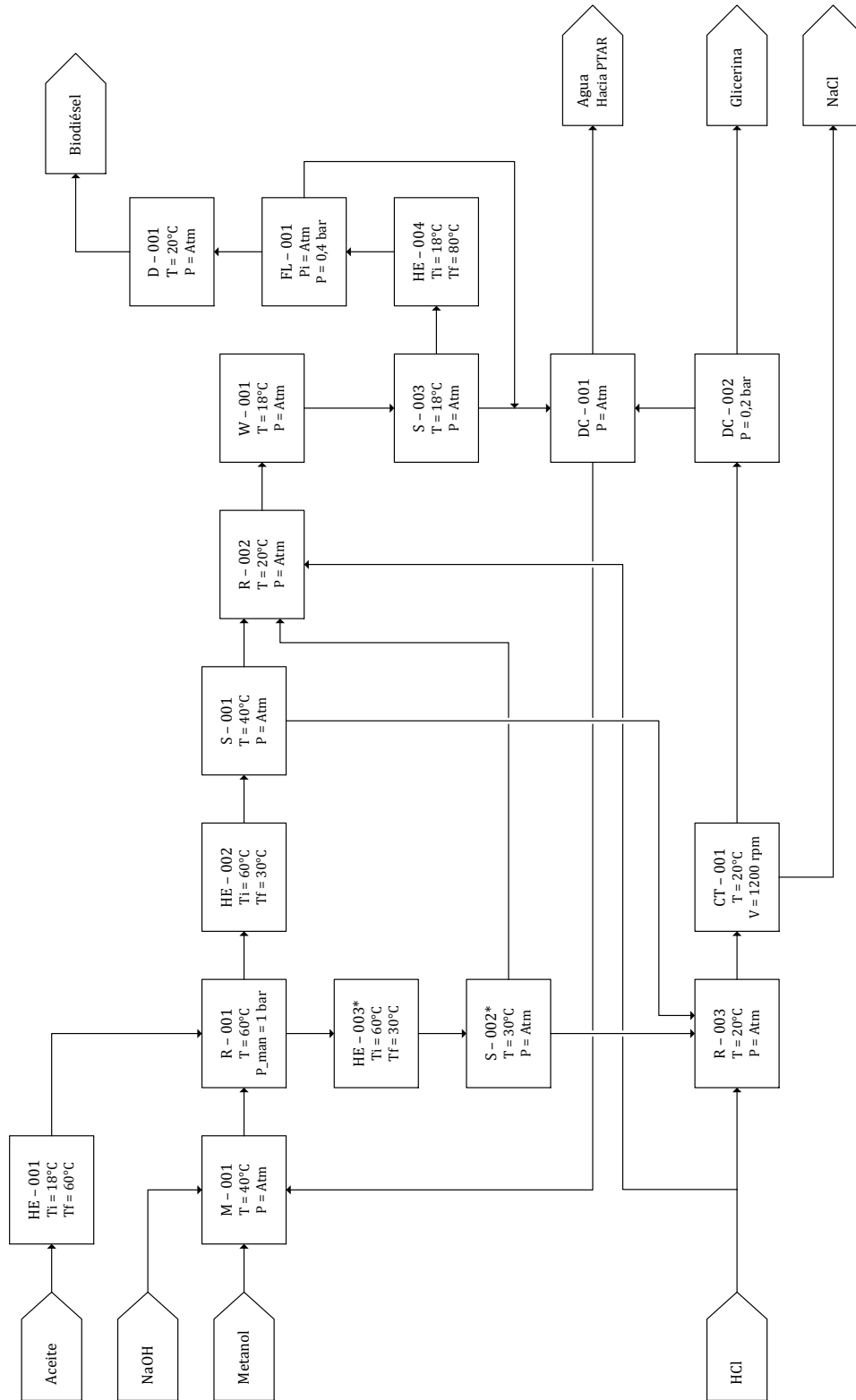


Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso propuesto para la producción de biodiésel utilizando tecnología de membranas

La planta tiene una capacidad de producción de 8.000 t año⁻¹, con una operación continua de 24 h día⁻¹ y 8.000 h año⁻¹. La capacidad proyectada, podría suplir un 18,5% del mercado de biodiésel en Colombia, que para el tercer trimestre de 2014, tuvo un promedio en ventas de 43.225 t (*Fedebiocombustibles, 2014*).

4.3 Resultados

4.3.1 Estimación de costos

Capital total de inversión

La Tabla 4.2 resume el capital total de inversión calculado por Castañeda, los índices utilizados para la estimación y el costo a 2013. Así mismo, el valor de cada rubro se presenta desglosado en la Tabla 4.3.

Tabla 4.2. Cálculo del capital de inversión

	2005	2013
Costo [USD]	9.339.990	11.302.944
CEPCI	468,2	566,6

Tabla 4.3. Desglose del capital de inversión. Método Lang Factors (Peters y Timmerhaus, 1968)

Rubro	[USD]
Compra de equipo	1.986.457,63
Instalación de equipo	933.635,08
Instrumentación y control	357.562,37
Tuberías	1.311.062,03
Sistemas eléctricos	218.510,34
Construcciones	357.562,37
Mejoras al terreno	198.645,76
Servicios	1.390.520,34
Terreno	119.187,46
Costos directos de planta	6.873.143,39
Ingeniería y supervisión	655.531,02
Costos de construcción	814.447,63
Costos indirectos de planta	1.469.978,64
Pago a contratistas	417.156,10
Imprevistos	834.312,20

Capital fijo de inversión	9.594.590,34
Capital de trabajo	1.708.353,56
Capital total de inversión	11.302.943,90

Materias Primas y Productos

Los precios para las materias primas y los productos se detallan en la Las membranas se incluyen en este rubro, aunque corresponden a un repuesto.

Tabla 4.4. Las membranas se incluyen en este rubro, aunque corresponden a un repuesto.

Tabla 4.4. Precios de las materias primas y productos

Materia Prima / Producto	Precio	Fuente
Aceite de palma [USD/kg]	0,80	(Fedebiocombustibles, 2014)
Metanol [USD/kg]	0,42	(ICIS, 2014)
NaOH [USD/kg]	0,31	(ICIS, 2014)
HCl [USD/kg]	0,12	(ICIS, 2014)
Membranas [USD/m ²]	178,62	PAM Membranas Seletivas
Biodiésel [USD/kg]	1,29	(Fedebiocombustibles, 2014)
Glicerol [USD/kg]	1,09	(ICIS, 2014)

Costos Fijos

Mano de obra: La cantidad de personal por sección se determinó de acuerdo al índice de operarios por unidad de proceso (Peters et al., 1991), para tres turnos al día. Los salarios se asignaron de forma arbitraria, con un factor prestacional de 1,5 (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Costos por mano de obra

Sección	Cantidad	SMMLV	[USD/año]
Producción	18	1,5	12.506,88
Supervisión	5	1,8	4.168,96
Vigilancia	4	1,1	2.038,16
Oficinas	3	1,5	2.084,48
Servicios generales	3	1,1	1.528,62
Ingeniería	3	2,2	3.057,24
Dirección	1	6	2.779,31
Total mano de obra			28.163,64

Operación y servicios: Estos costos se estimaron con base en el costo total de mano de obra, como el 15% y 5%, respectivamente.

Mantenimiento: Se estimó como el 5% del costo inicial de los equipos (Tabla 4.3).

Los valores para los costos fijos se resumen en la Tabla 4.6

Tabla 4.6. Costos fijos

Rubro	[USD/año]
Nómina	28.163,64
Operación	4.224,55
Servicios	1.408,18
Mantenimiento	99.322,88
Total Costos Fijos	133.119,25

Balance de Materiales

En la Tabla 4.7 se muestra el balance de materiales para el proceso, asumiendo una conversión de aceite del 100%.

Tabla 4.7. Balance de materia global para el proceso

Sustancia	Alimento [kg/h]	Producto [kg/h]
Aceite	1.000,0	0,0
Metanol	113,5	0,0
NaOH	7,5	0,0
Biodiésel	0,0	1.004,7
Glicerina	0,0	108,8

4.3.2 Análisis de Rentabilidad

La rentabilidad del proceso se evaluó mediante el cálculo del valor presente neto y la tasa interna de retorno. Su vida útil se definió en 12 años (2 años de compras y construcción, y 10 años de operación), con una tasa de interés esperada por el inversionista del 20%. La depreciación se estimó utilizando el método lineal, con un valor de salvamento del 20% de la inversión inicial (equipos) y los impuestos se fijaron en el 33%.

Examinando el flujo de caja que se presenta en la Tabla 4.8 y el comportamiento del VPN (Figura 4.2), se aprecia que la utilidad neta a lo largo del tiempo de vida determinado para el proyecto, no es suficiente para recuperar la inversión inicial realizada.

Tabla 4.8. Flujo de caja del proyecto (millones USD)

Concepto	Periodo [años]												
	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Inversión	9,59												
Capital de Trabajo		1,71											
Materias Primas			3,52	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03
Depreciación			0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Gastos Fijos			0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Ventas			5,66	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33	11,33
Utilidad AI			2,01	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,56
Impuestos			0,66	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,50
Utilidad DI			1,35	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	3,05
Utilidad Neta	-9,59	-1,71	1,51	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	3,21
Valor Actual	-11,51	-1,71	1,26	2,05	1,70	1,42	1,18	0,99	0,82	0,69	0,57	0,52	
VPN	-11,51	-13,22	-11,97	-9,92	-8,21	-6,79	-5,61	-4,62	-3,80	-3,12	-2,54	-2,03	

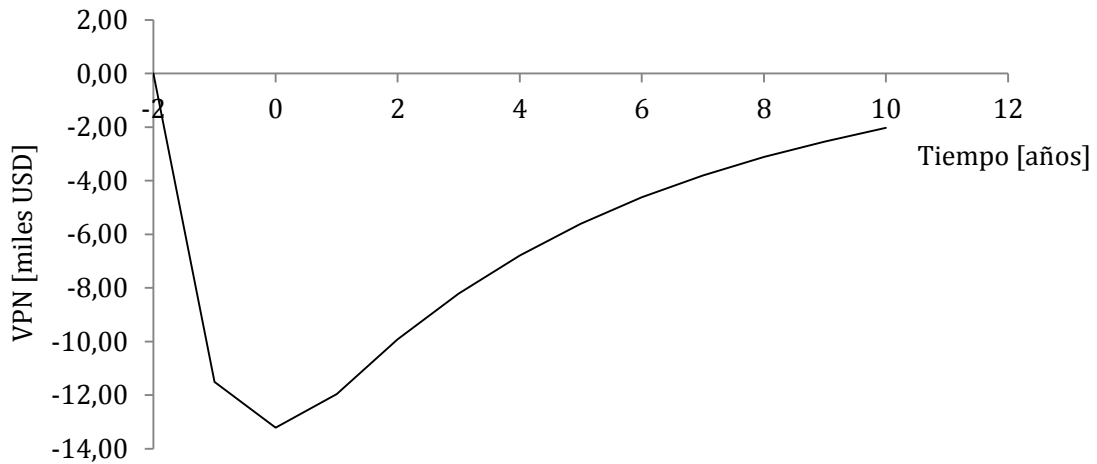


Figura 4.2. Comportamiento del VPN en el tiempo de vida del proyecto

Para lograr recuperar la inversión en el periodo definido, esta debería tener una tasa interna de retorno (TIR) del 16,4%, lo cual significa un 3,6% menos que la esperada por el

inversionista. Esto es acorde con los reportes de la literatura, que indican que este tipo de procesos tiene fuertes limitantes desde el punto de vista económico, que lo hacen dependiente de los subsidios brindados por el estado (*VanGerpen, 2005; Narváez, 2006; Kiss et al., 2012*).

Por otro lado, teniendo en cuenta que la modificación realizada al proceso propuesto por Castañeda es la implementación del reactor con membranas, se decidió estimar su efecto sobre la rentabilidad del proceso. Para ello se definió la variable “vida útil de las membranas”, que se refiere al tiempo de operación de cada módulo. Esta variable es determinante para definir el efecto del costo de esta tecnología en el proceso propuesto, pues si las membranas presentan una corta vida útil, deberán reemplazarse más seguido, afectando el costo de operación.

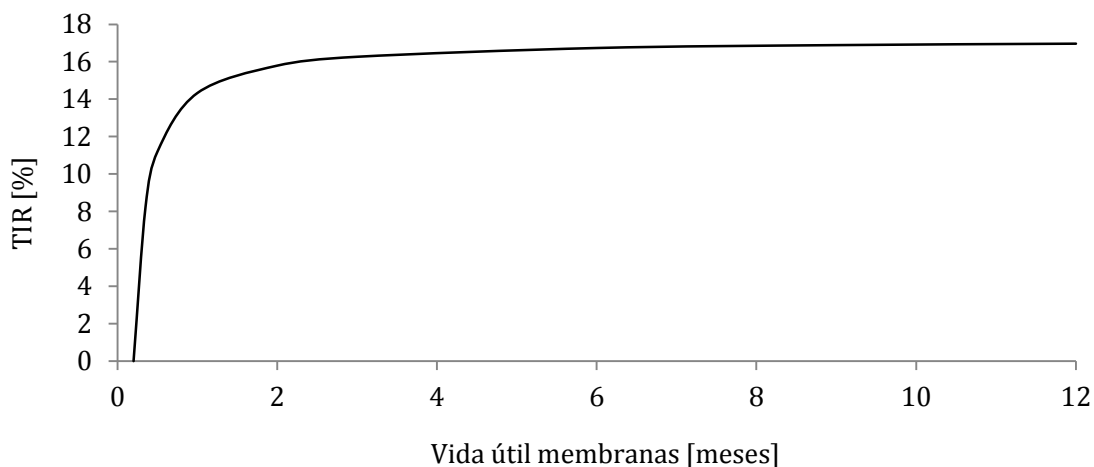


Figura 4.3. Influencia de la vida util de las membranas sobre la TIR

La Figura 4.3 muestra la influencia que tiene la variable vida útil de las membranas sobre la TIR. En ella se puede observar que para tiempos de vida mayores a 2 meses, el efecto es mínimo, por lo cual se puede suponer que el costo de implementar la tecnología de membranas, no afecta de manera determinante la rentabilidad del proceso, y si puede traer beneficios en la conversión dentro del reactor, disminuyendo las etapas de reacción, con lo cual se mejoraría la productividad en el proceso de producción.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

En esta tesis de maestría se evaluó el proceso de producción de biodiésel en un reactor de película líquida descendente, acoplado a un módulo con membranas de fibra hueca. Se realizó la selección de la membrana y la caracterización de sus propiedades morfológicas, de resistencia química y mecánica, y de transporte (permeabilidad). Así mismo, se llevó a cabo la estimación de los costos del proceso y el análisis de su rentabilidad.

Los resultados permitieron seleccionar una membrana fabricada en polietersulfona (PES), ya que este material presenta una adecuada resistencia química a los componentes presentes en la mezcla reactiva. Sin embargo, se debe minimizar el contacto de la membrana con soluciones metanol-NaOH concentradas, porque la exposición prolongada, causa daños estructurales.

El estudio de las propiedades mecánicas de la membrana seleccionada, permitió concluir que se deben evitar tensiones durante la manipulación de las fibras huecas, tanto en la construcción del módulo, como en su operación, ya que si se someten a un esfuerzo, se podrían presentar modificaciones en su morfología que afectarían sus propiedades de transporte, y por consecuencia los resultados obtenidos.

En cuanto al tipo de proceso, se definió el uso de membranas para ultrafiltración, con un molecular weight cut-off de 50 kDa. Este tipo de membranas presenta una buena selectividad para los glicéridos y ésteres metílicos, siempre y cuando se garantice una composición másica de glicerol menor o igual al 50% en la fase alcohólica.

La concentración de glicerol en el permeado disminuye a medida que se aumenta la presión transmembranal (ΔP), mientras que la de ésteres metílicos y glicéridos aumenta. De esta forma, al comparar la composición de las corrientes de permeado para las presiones evaluadas 1, 2, 3 y 4 bar, la cantidad de glicerol presente en el permeado a 1 bar, es mayor que la que contiene el permeado a 4 bar, así mismo, esta última tendrá una mayor cantidad de ésteres metílicos y glicéridos, comparada con la de 1 bar.

El reactor de película líquida descendente utilizado en los ensayos, alcanzó una conversión máxima del 82% con un flujo de aceite de 15 g min^{-1} . Esta conversión se logró operando el flujo de salida en el mismo sentido del flujo del reactor (axial), sin embargo al operar el reactor con flujo de salida lateral, la conversión cayó a un 58%. Esto supone un efecto de la hidrodinámica del reactor de película líquida descendente, sobre la conversión en la reacción de metanólisis.

Los resultados de los ensayos con reacción química, determinaron que la configuración con un mayor potencial para el estudio de la reacción-separación simultánea, se da ubicando el módulo desde el 70% de la longitud normalizada, con una relación molar metanol-aceite de 9:1. Este tipo de configuración brinda una mayor selectividad a la membrana para los glicéridos y ésteres metílicos, permitiendo la separación de una mezcla glicerol-metanol más concentrada.

No hay una variación significativa en la conversión y rendimiento de la reacción de metanólisis, cuando se opera el reactor de película líquida descendente acoplado al módulo de membrana de fibra hueca, en comparación a la operación sin la acción de las membranas.

El proceso muestra fuertes limitantes desde el punto de vista económico, que lo hacen dependiente de los subsidios brindados por el estado (Kiss et al., 2012; Narváez, 2006; VanGerpen, 2005).

La influencia que tiene la vida útil de las membranas sobre la TIR, muestra que la implementación de esta tecnología, no afecta de manera determinante la rentabilidad del

proceso, y si puede traer beneficios en la conversión y por tanto en la productividad del mismo.

Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se recomienda continuar con la investigación, buscando establecer la posibilidad de desplazar el equilibrio químico de la reacción de metanólisis, retirando el glicerol. Para ello se deben diseñar experimentos que permitan estudiar el efecto del área activa de la membrana, sobre la conversión y rendimiento de la reacción, utilizando una configuración donde se ubique el módulo desde el 70% de la longitud normalizada, con una relación molar metanol-aceite de 9:1.

Con respecto al reactor, la siguiente etapa debe ser el estudio hidrodinámico del comportamiento de las fases oleosa y alcohólica dentro del reactor. Así mismo, estudiar la distribución de estas fases sobre el empaque. Esto permitirá diseñar equipos que logren conversiones cercanas a la de equilibrio.

Aunque se obtuvieron buenos resultados con la membrana seleccionada, sería interesante estudiar el proceso con membranas que tengan un tamaño de poro menor. Esto brindaría una mayor selectividad hacia los ésteres metílicos y los glicéridos, aunque se esperaría un aumento en la fuerza impulsora (ΔP).

Anexo A. Determinación del perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases, para el aceite de *Jatropha Curcas* L.

La determinación del perfil de ácidos grasos, es importante en la caracterización del aceite extraído, ya que permite predecir algunas de sus propiedades y las de los productos que se puedan obtener a partir de éste. También permite comparar los resultados de otros ensayos de caracterización realizados, con cálculos teóricos basados en el perfil obtenido. A continuación, se describe la técnica empleada para la determinación por cromatografía de gases, del perfil de ácidos grasos. Este tipo de determinación, tiene exactitud limitada por el proceso de estandarización de la técnica, la pureza de los estándares cromatográficos utilizados, los cambios que éstos pueden tener como consecuencia de su manipulación y almacenamiento, y la imposibilidad de identificar todas las sustancias componentes del aceite.

La baja volatilidad de los triglicéridos y el hecho que los ácidos grasos se encuentran formando ésteres con el glicerol, hace necesaria la derivatización del aceite. Los estándares AOCS Ce 1-62 y Ce 1b-89 (*American Oil Chemist's Society, 1990, 2005*) recomiendan que la derivatización sea una transesterificación utilizando metanol (metanólisis). En esta reacción los triacilgliceroles se convierten en glicerol y una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos componentes del aceite. Éstos últimos son los que se utilizan para la determinación por cromatografía de gases.

Materiales y Métodos

Materiales

Se utilizaron los siguientes materiales: aceite de *Jatropha* crudo, extraído a partir de las semillas; metanol para cromatografía líquida (pureza 99,8%), proveniente de Merck –

Chemicals (Darmstadt, Alemania), hidróxido de sodio en pellets grado analítico (pureza del 98%) y n-hexano grado analítico (pureza 95%), provenientes de Panreac (Barcelona, España); estándar FAME Mix RM6, proveniente de Supelco Lote: LB68242 (Bellefonte - PA, EEUU), con la composición reportada en la Tabla A.1; Sílica para refinación de Biodiésel (TrySil®), proveniente de Grace & Co. (Columbia, EEUU).

Tabla A.1. Composición del estándar FAME Mix RM6

Ácido Graso	Composición [%peso]
Mirístico (14:0)	2,0
Palmítico (16:0)	30,0
Palmitoléico (16:1)	3,0
Esteárico (18:0)	14,0
Oléico (18:1)	41,0
Linoléico (18:2)	7,0
Linolénico (18:3)	3,0
Mirístico (14:0)	0,0

Instrumentación

La cromatografía de gases se llevó a cabo en un equipo Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania). El cromatógrafo estaba equipado con un inyector para columna capilar, un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de alta resolución DB 23 - 60m x 0,250mm x 0,25µm (Agilent J&W, USA). Las muestras de 0,5 µl se inyectaron manualmente. El programa de temperatura en el horno fue: temperatura inicial 150°C sin tiempo de estabilización, rampa inicial de calentamiento hasta 180°C con velocidad de calentamiento de 2,25°C min⁻¹ y rampa final de calentamiento hasta 220°C con velocidad de calentamiento de 1,50°C min⁻¹. La temperatura del puerto de inyección y del detector FID fue 250°C. El tiempo de ensayo fue de 40 minutos. Se utilizó Nitrógeno como gas de arrastre con flujo de 2,30 ml min⁻¹, con relación de división de flujo 1:25. La adquisición y el procesamiento de los datos se realizaron con el programa Agilent Cerity QA/QC (Agilent Technologies, Alemania). El tratamiento de los datos y los cálculos se realizaron con el programa Microsoft Excel (Microsoft Corporation).

Preparación de las soluciones estándar

Se preparó una solución base del estándar RM6, diluyendo con n-hexano hasta un volumen de 50,00mL ($\pm 0,06$). Posteriormente se tomaron alícuotas de la solución base para preparar seis soluciones estándar, cuya concentración se describe en la Tabla A.2. Las soluciones fueron analizadas por duplicado utilizando cromatografía de gases. La preparación de las soluciones, se realizó teniendo en cuenta los intervalos de masa que se esperan para los principales ácidos grasos constituyentes del aceite de *Jatropha Curcas*: Oléico, Linoléico y Palmítico.

Tabla A.2. Descripción de las soluciones del estándar RM6

Diluciones RM-6	1*	2*	3	4	5	6
Alícuota de solución base [mL]	11,00	14,00	2,40	3,10	0,90	1,70
Volumen Final [mL]	10	10	10	10	10	10
Concentración Final [mg/mL]	2,20	2,80	0,48	0,62	0,18	0,34

* Las soluciones 1 y 2 se concentraron hasta 10mL

Derivatización del Aceite de *Jatropha*

Para asegurar que la cuantificación del perfil de ácidos grasos se realice correctamente, se debe garantizar una conversión del 100% de los triglicéridos componentes del aceite de *Jatropha*, hacia ésteres metílicos. La derivatización consistió en dos etapas de metanólisis: en la primera se utilizó hidróxido de sodio como catalizador, y una relación molar metanol - aceite de 6:1, en la segunda, se utilizó una relación molar de 3:1, sin catalizador. Las condiciones de la reacción para cada etapa, fueron temperatura ambiente (19°C) y agitación manual por 30 segundos, cada 5 a 10 minutos y durante 1 hora. La separación de las fases (ésteres metílicos - glicerol) se realizó por decantación. El metanol residual de la fase rica en ésteres metílicos, se eliminó por evaporación a una temperatura de 45°C y hasta peso constante. El catalizador se separó de la fase rica en ésteres metílicos utilizando TrySil® como material adsorbente, en proporción másica de 5mg g⁻¹ de ésteres metílicos. La derivatización y posterior análisis, se realizó a tres lotes de aceite extraído por el grupo de investigación.

Resultados y Discusión

Análisis Cualitativo

La Tabla A.3 presenta los tiempos de retención de los estándares y sus respectivas desviaciones estándar. Los ésteres metílicos eluyen de acuerdo al peso molecular del ácido graso que contienen y al número de insaturaciones presente. Las Figuras A.1 y A.2 muestran dos de los cromatogramas obtenidos.

Tabla A.3. Tiempos de retención para los ésteres metílicos de ácidos grasos

Éster	t_{R_Prom} [min]	σ [min]
Miristato de metilo	12,263	0,035
Palmitato de metilo	17,158	0,044
Palmitoleato de metilo	18,107	0,045
Estearato de metilo	23,378	0,052
Oleato de metilo	24,295	0,054
Linoleato de metilo	26,084	0,054
Linolenato de metilo	28,379	0,057

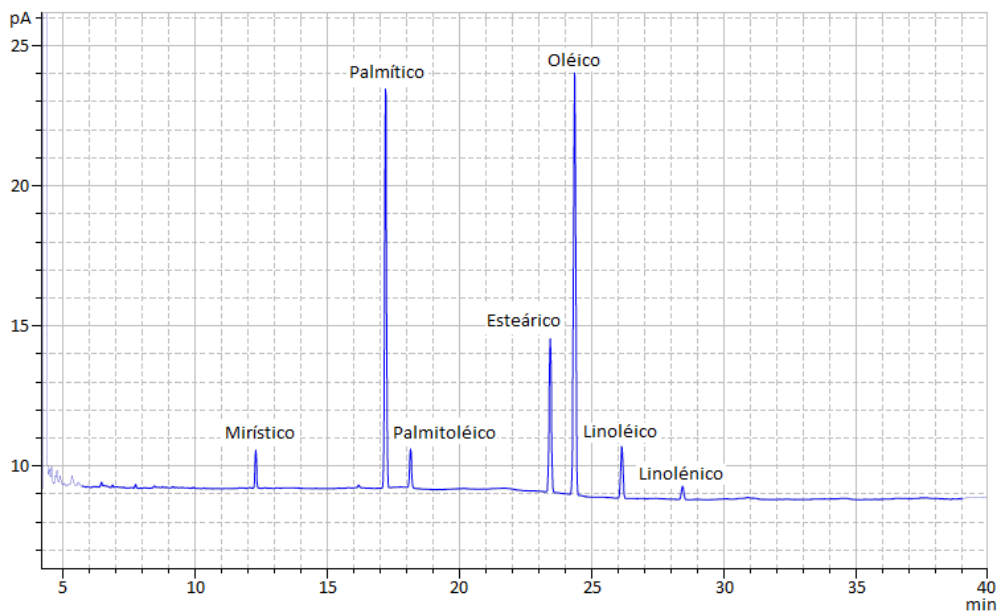


Figura A.1. Cromatograma de la solución estándar 3

Análisis Cuantitativo

Para el análisis cuantitativo de las muestras, se realizó la calibración de la técnica con base en las soluciones estándar que se presentan en la Tabla A.2. Éstas fueron analizadas por cromatografía de gases por lo menos dos veces cada una. En la Tabla A.4 se presenta el resumen de los resultados obtenidos. La función de calibración corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales, en donde la variable independiente es la masa de éster metílico inyectada, la variable dependiente es el área del pico y el punto de corte es 0 (Ecuación A.1). La Figura A.3 presenta los datos para dos ésteres metílicos componentes del estándar RM6.

$$A_i = mw$$

Ecuación A.1

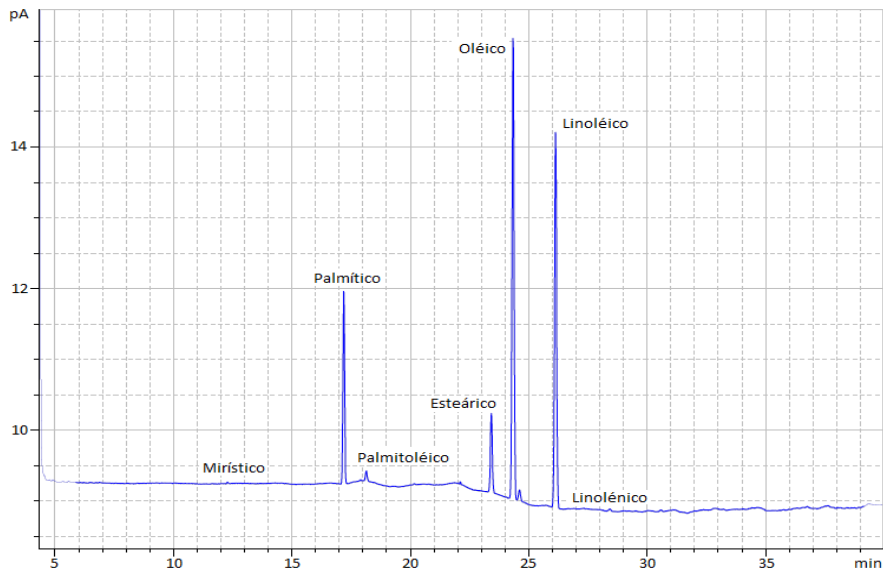


Figura A.2. Cromatograma ésteres metílicos de aceite de *Jatropha*

Tabla A.4. Funciones de calibración para los ésteres metílicos componentes del estándar RM6

FAME Estándar RM6	m	R ²
Miristato de metilo	231.801	0,998
Palmitato de metilo	203.305	0,998
Palmitoleato de metilo	219.387	0,982
Estearato de metilo	196.350	0,997
Oleato de metilo	189.631	0,997
Linoleato de metilo	133.817	0,997
Linolenato de metilo	87.188	0,998

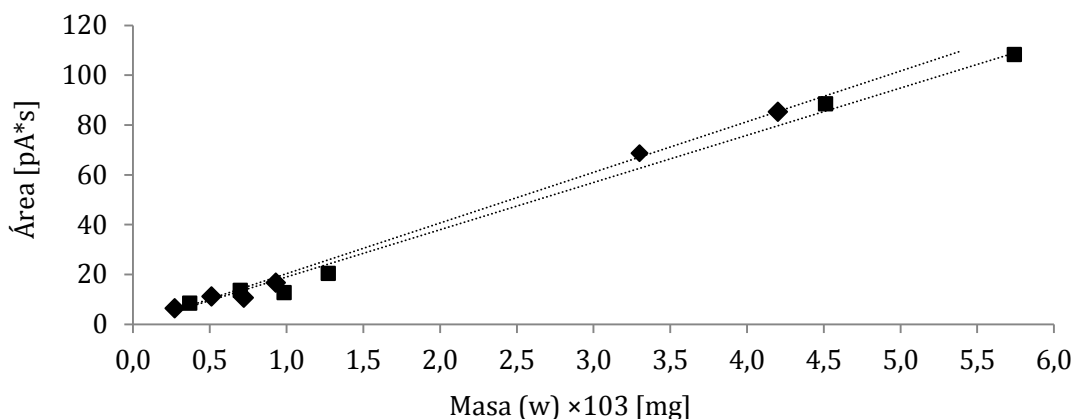


Figura A.3. Datos experimentales para la obtención de las funciones de calibración Palmitoleato de metilo (◆) Oleato de metilo (■)

Composición del Aceite de *Jatropha Curcas*

Como resultado principal se obtuvo el perfil de ácidos grasos del aceite de *Jatropha Curcas*, presentado en la Tabla A.5.

Tabla 5. Perfil de ácidos grasos para el aceite de *Jatropha Curcas*.

Ácido Graso	Composición [%peso]	σ [%peso]
Mirístico	0,100	0,024
Palmítico	12,108	0,334
Palmitoléico	0,751	0,190
Esteárico	6,019	0,234
Oléico	35,744	0,898
Linoléico	44,934	0,939
Linolénico	0,344	0,055

Este resultado se comparó con perfiles de aceite de *Jatropha Curcas* reportados en la literatura. La Tabla A.6 muestra el perfil de ácidos grasos obtenido por diferentes autores, para semillas cultivadas en distintas partes del mundo, pertenecientes a la misma familia de *Jatropha*. De Oliveira y colaboradores (*de Oliveira et al., 2009*), analizaron dos tipos de familia de *Jatropha* cultivadas en Brasil, *gossypifolia* y *curcas L.*, utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta presión HPLC, para obtener el perfil de ácidos grasos. Por su

parte, Rathbauer y colaboradores (*Rathbauer et al., 2012*) caracterizaron semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de Malí. Este análisis se realizó a dos cosechas diferentes de las semillas, una correspondiente al año 2009 (a) y otra al año 2010 (b). Los perfiles reportados evidencian cambios en la composición, siendo importante el aumento del porcentaje de ácido linoléico en la cosecha del año 2010, que alcanza a superar levemente al ácido Oléico. En otro trabajo, Mazumdar y colaboradores (*Mazumdar et al., 2012*), caracterizaron el aceite de semillas procedentes de diferentes poblaciones del noreste de la India. Para la determinación del perfil de ácidos grasos, analizaron cuatro de los veinte genotipos recolectados, utilizando cromatografía de gases. El trabajo de Akbar y colaboradores (*Akbar et al., 2009*), consistió en la caracterización de aceite proveniente de semillas aportadas por Bionas Sdn. Bhd. (Malasya). Para la determinación del perfil de ácidos grasos, utilizaron cromatografía de gases y HPLC.

Los resultados obtenidos en la determinación del perfil de ácidos grasos del aceite extraído para el presente trabajo, se encuentran dentro del intervalo de composición determinado por otros autores. Sería interesante determinar un nuevo perfil, dependiendo la época del año y la ubicación del cultivo, para determinar la influencia que esto tiene sobre la composición de los triglicéridos.

Tabla A.6. Composición aceite de *Jatropha Curcas*, expresada en porcentaje en peso de ácidos grasos

Ácido Graso	Composición [%peso]					
	Perfil Obtenido	De Oliveira (2009)	Rathbauer (2012, a)	Rathbauer (2012, b)	Mazumdar (2012)	Akbar (2009)
Láurico (12:0)	-	5,9	-	-	-	-
Mirístico (14:0)	0,10	2,7	-	-	-	0,1
Palmítico (16:0)	12,11	13,5	18,22	19,68	11,88	14,2
Palmitoléico (16:1)	0,75	-	1,06	1,31	-	0,7
Esteárico (18:0)	6,02	6,1	7,54	8,54	7,80	7,0
Oléico (18:1)	35,74	21,8	38,46	35,01	43,72	44,7
Linoléico (18:2)	44,93	47,4	34,61	35,14	32,58	32,8
Linolénico (18:3)	0,34	-	0,11	0,31	0,28	0,2
Araquídico (20:0)	-	-	0,00	0,18	-	0,2

Anexo B. Determinación simultánea de ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, utilizando cromatografía de gases

La determinación de la composición del biodiésel permite establecer su calidad, así como la conversión y el rendimiento alcanzados en el proceso de producción. También permite predecir sus propiedades, que luego se contrastan con los resultados de los ensayos de caracterización. A continuación se describe la técnica empleada para la determinación de la composición del biodiésel por cromatografía de gases. Este tipo de determinación tiene exactitud limitada, por el proceso de estandarización de la técnica, la pureza de los estándares cromatográficos utilizados, los cambios que éstos pueden tener como consecuencia de su manipulación y almacenamiento, y la imposibilidad de identificar todas las sustancias componentes del biodiésel.

Materiales y Métodos

Materiales

Se utilizaron los siguientes materiales: metil oleato, metil palmitato, metil linoleato, monooleína (DL- α -Monooleína), dioleína (mezcla de los isómeros 1,3 y 1,2), dipalmitina, trioleína y tripalmitina, provenientes de Sigma-Aldrich (St Luis - MO, EEUU); tricaprina, proveniente de Fuka (Steinheim, Alemania); BSTFA - N,O-Bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida, proveniente de Supelco (Bellefonte PA, USA); n-hexano grado analítico (pureza 95%) y piridina grado analítico, provenientes de Panreac (Barcelona, España).

Todos los estándares para cromatografía tenían una pureza mínima del 99%.

Instrumentación

La cromatografía de gases se llevó a cabo en un equipo Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania). El cromatógrafo estaba equipado con un inyector para columna capilar, un detector de ionización de llama (FID), precolumna capilar (sílica fundida) de 0,2 m x 0,53 mm y una columna capilar HT5 (5% fenil - policarborano-siloxano) de 12m x 0,53mm x 0,15µm (SGE Analytical Science Pty Ltd, Australia). Las muestras de 1,0 µl se inyectaron manualmente. El programa de temperatura en el horno fue: temperatura inicial 120°C con un tiempo de estabilización de un minuto, rampa inicial de calentamiento hasta 230°C con velocidad de 20°C min⁻¹ y rampa final hasta 380°C con velocidad de 25°C min⁻¹, manteniendo la temperatura final por 5,50 minutos. La temperatura del puerto de inyección fue 350°C y la del detector fue 390°C. Se utilizó Nitrógeno como gas de arrastre con flujo de 6,00 ml min⁻¹, sin división de flujo y con tiempo de purga de 0,80 minutos. El tiempo total por corrida fue de 18 minutos. La adquisición y el procesamiento de los datos se realizaron con el programa Agilent Cerity QA/QC (Agilent Technologies, Alemania). El tratamiento de los datos y los cálculos se realizaron con el programa Microsoft Excel (Microsoft Corporation).

Preparación de las soluciones estándar

Se prepararon 7 mezclas de los estándares, teniendo en cuenta los intervalos de masa que se esperan para los principales ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos (Tabla B.1).

Tabla B.1. Composición másica de las mezclas para estandarización de la técnica cromatográfica

Estándar		Composición másica [%peso]						
		1	2	3	4	5	6	7
M. Palmitato	MP	11,00	1,30	7,98	6,35	3,76	20,66	0,00
M. Oleato	MO	28,97	12,09	20,62	7,14	2,66	0,00	28,67
M. Linoleato	ML	27,19	1,22	22,10	15,25	8,80	17,49	0,00
Monopalmitina	MGP	8,26	0,31	7,44	4,48	2,77	19,87	0,00
Monooleína	MGO	22,31	0,91	19,21	12,25	9,10	0,00	14,84
Dipalmitina	DGP	0,45	6,74	8,67	6,76	2,96	20,12	0,00
Dioleína	DGO	0,36	19,78	6,17	12,80	19,39	0,00	22,88
Tripalmitina	TGP	0,66	16,98	2,41	15,01	9,10	21,87	0,00
Trioleína	TGO	0,78	40,67	5,42	19,97	41,46	0,00	33,61

Para el análisis por cromatografía de gases, a cada mezcla se agregó 5,0 mg ($\pm 0,5$) de tricaprina (estándar interno) y 20,0 μl de BSTFA (agente sililante). Se diluyó hasta un volumen de 1,5 ml con n-hexano y se agregaron dos gotas de piridina, que actúa como catalizador de la reacción de derivatización. Cada solución se agitó hasta disolución completa y se dejó reaccionar por lo menos 12 horas a una temperatura de 5°C.

Derivatización del Biodiésel de *Jatropha*

La baja volatilidad de los monoglicéridos y diglicéridos presentes en el biodiésel, hace necesaria su derivatización. El estándar ASTM D6584 (*American Society for Testing and Materials - ASTM, 2010*) recomienda la derivatización de las muestras de biodiésel utilizando MSTFA (n-metil-n-trimetilsililtrifluoroacetamida). Sin embargo, en la estandarización se utilizó BSTFA (N-O,bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida), que en trabajos previos del grupo de investigación, ha presentado un buen comportamiento para la derivatización de las muestras de biodiésel. En la reacción de derivatización (sililación), se sustituyen los hidrógenos activos de ácidos, alcoholes, tioles, aminas, amidas, cetonas y aldehídos enolizables, con grupos TMS (TriMetilSilil), con lo cual aumenta su volatilidad relativa, permitiendo el análisis de la muestra por cromatografía de gases (Figura B.1).

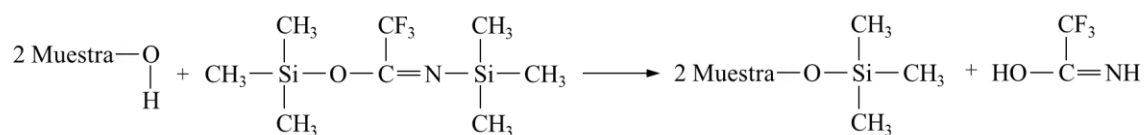


Figura B.1. Reacción de sililación utilizando BSTFA

Resultados

Análisis Cualitativo

La Tabla B.2 presenta los tiempos de retención relativos de cada uno de los estándares cromatográficos, con sus respectivas desviaciones. Los ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, eluyen de acuerdo al peso molecular del (los) ácido(s) graso(s) que contienen y al número de insaturaciones presente. No fue posible separar los picos

correspondientes al metil oleato y metil linoleato, por lo que se detectan y cuantifican como una sola sustancia. La Figura B.2 muestra uno de los cromatogramas obtenidos.

Tabla B.2. Tiempos de retención para los estándares cromatográficos

Estándar	Tiempo de retención [min]			
	Promedio	Mínimo	Máximo	σ
Metil Palmitato	4,33	4,23	4,37	0,031
Metil Oleato + Linoleato	5,24	5,17	5,40	0,060
Monopalmitina	7,14	7,09	7,20	0,034
Monoleína	7,76	7,68	7,82	0,039
Tricaprina	10,01	9,99	10,08	0,009
Dipalmitina	10,77	10,70	10,85	0,044
Dioleína	11,52	11,42	11,62	0,064
Tripalmitina	13,49	13,43	13,57	0,047
Trioleína	15,32	14,60	15,55	0,085

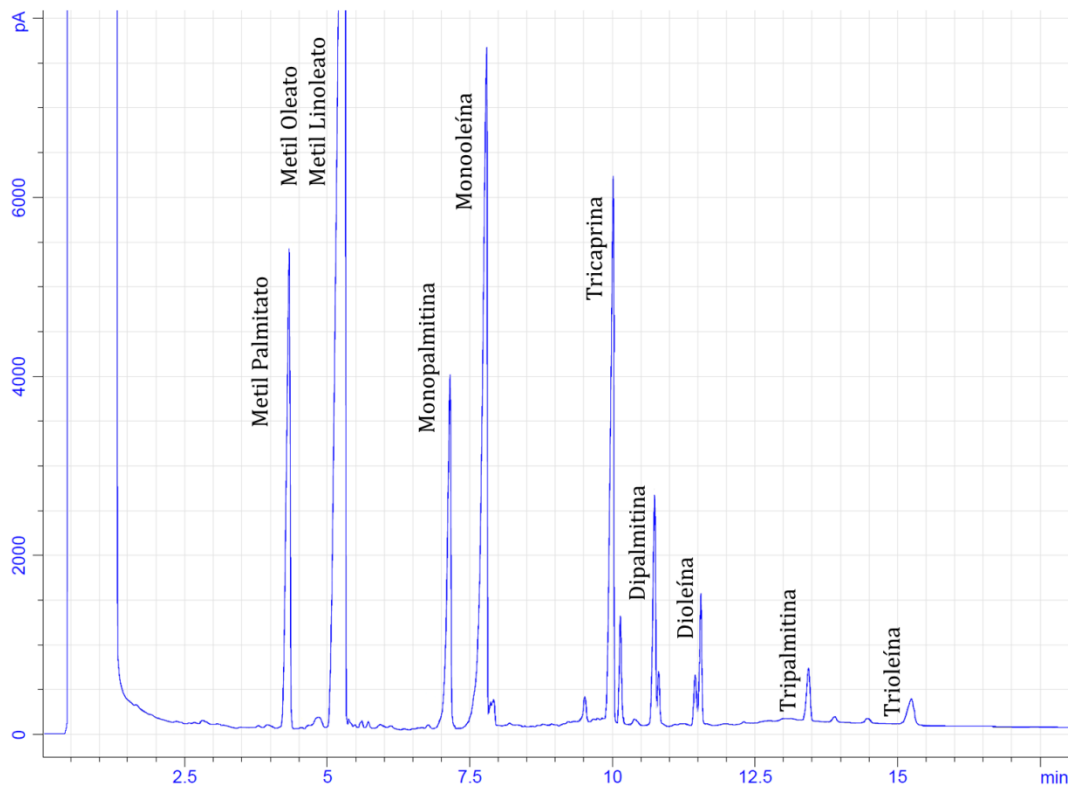


Figura B.2. Cromatograma de la solución estándar No. 3

Análisis Cuantitativo

Para el análisis cuantitativo de las muestras, se realizó la calibración de la técnica con base en las mezclas de los estándares que se muestran en la Tabla B.1. Estas fueron analizadas por cromatografía de gases por lo menos dos veces cada una. En la Tabla B.3 se presenta el resumen de los resultados obtenidos. La función de calibración corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales, en donde la pendiente es el factor de respuesta f_R , la variable independiente es la relación entre la masa de cada estándar y la masa de tricaprina (estándar interno) w_x/w_s , la variable dependiente es la relación entre las áreas de cada estándar y el área de la tricaprina A_x/A_s y el punto de corte es 0 (Ecuación B.1). A manera de ejemplo, la Figura B.3 muestra los resultados para la calibración del metil palmitato y dioleína.

$$\frac{A_x}{A_s} = f_R \frac{w_x}{w_s} \tag{Ecuación B.1}$$

Tabla B.3. Factores de respuesta para los principales componentes del biodiésel

Estándar	f_R	Correlación R^2
Metil Palmitato	1,681	0,997
Metil Oleato + Linoleato	1,654	0,997
Monopalmitina	1,325	0,984
Monooleína	1,363	0,982
Dipalmitina	0,737	0,991
Dioleína	0,824	0,991
Tripalmitina	0,580	0,989
Trioleína	0,183	0,983

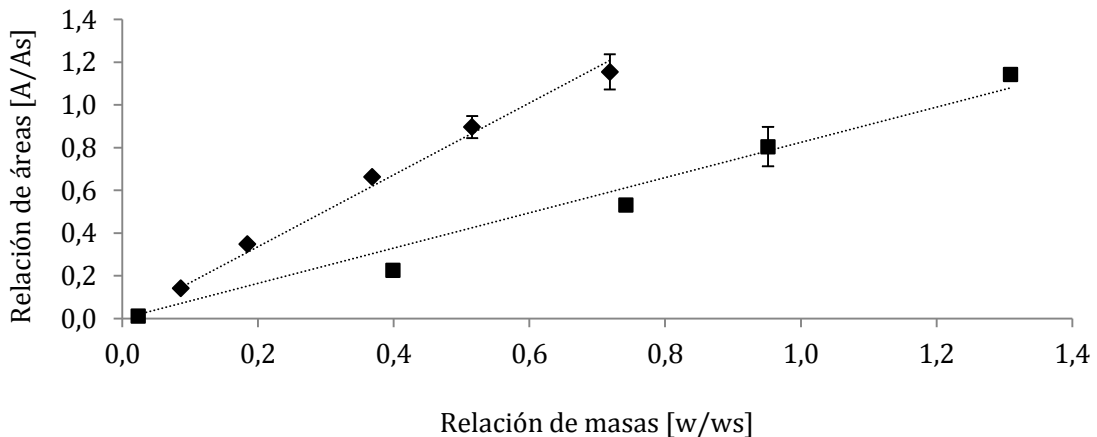


Figura B.3. Resultados para la calibración del metil palmitato(♦) y dioleína (■)

Protocolo para la reparación de muestras para análisis por cromatografía de gases

De acuerdo al procedimiento descrito para la preparación de las soluciones estándar, la Tabla B.4 resume los materiales, la secuencia de preparación y cantidades que se deben seguir para la preparación de las muestras problema.

Tabla B.4. Protocolo preparación de muestras para cromatografía de gases

Paso No.	Sustancia	Cantidad
1	Tricaprina	5,0 mg (\pm 0,5)
2	Muestra problema	~15 mg (una gota)
3	Agente Sililante (BSTFA)	20,0 μ l
4	n-hexano	Completar 1,5 ml en vial
5	Piridina	Dos gotas

Anexo C. Sistema de reacción para la metanólisis de aceite de *Jatropha* en un reactor de película líquida descendente, acoplado a un módulo con membranas de fibra hueca

Consideraciones generales de diseño

La Tabla C.1 presenta el balance de masa global para el proceso de producción de biodiésel. El flujo máximo de aceite se fijó en 1,2 kg h⁻¹. Por otra parte, debido a que el metanol es la molécula más pequeña del sistema reactivo, y por tanto, la que puede permear más fácilmente la membrana de fibra hueca, se decidió que la relación molar metanol - aceite para el diseño del reactor fuera de 12:1. La cantidad de catalizador se determinó en el intervalo de 0,5% a 1% en peso con respecto al de aceite, teniendo en cuenta que son las condiciones más usuales para el uso de catalizadores alcalinos homogéneos (*Srivastava et al., 2000*). Finalmente, se decidió que la temperatura máxima de operación del sistema fuera de 60 °C, aunque la limitación del punto de ebullición del metanol en Bogotá es de 57°C (560 mmHg).

Tabla C.1. Balance de materia aproximado para la producción de biodiésel

Corrientes	Flujo [kg h ⁻¹]
Aceite (Máx.)	1,20
Metanol (Máx.)	0,53
Catalizador (Máx.)	0,012
Glicerol Producido	0,13
Biodiésel producido	1,21

Materiales

La presencia de hidróxido de sodio como catalizador y la posibilidad de utilizar ácidos fuertes en los procesos de lavado y neutralización como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, entre otros, obligan al uso de materiales que brinden una buena resistencia al medio. Para el equipo se decidió la utilización de acero inoxidable tipo 304.

Intercambio de calor y control de temperatura

Las corrientes de aceite y mezcla metanol/catalizador que se alimentan al reactor, son precalentadas hasta la temperatura de operación antes del ingresar a la zona de reacción. Así mismo, la temperatura en el reactor se mantiene en el valor especificado para los experimentos, teniendo en cuenta que la metanólisis de compuestos grasos es una reacción ligeramente endotérmica.

El calentamiento en ambos sistemas se realiza utilizando resistencias eléctricas de 200 W, una para cada corriente de alimento y dos para el reactor. Para garantizar que no se presenten puntos calientes y distribuir mejor la energía entregada por las resistencias, cada intercambiador cuenta con un baño de aceite térmico Texatherm 42, apropiado para sistemas que no exceden los 190°C. El lazo de control para la temperatura consta de indicadores y controladores que garantizan operación isotérmica en el intervalo de 50 – 60°C.

Medición y control de flujo

La medición del flujo másico de las materias primas y del permeado, se realizó mediante balanzas que se ubicaron bajo los recipientes de almacenamiento. El control del flujo de materias primas se realizó de manera manual, por medio de sistemas balanza - bomba dosificadora. Se utilizaron dos balanzas Vibra SJ-4200E con resolución de 0,1 g (Shinko Denshi Co., Ltd., Japón) y una balanza Scout-Pro con resolución de 0,1 g (Ohaus Co, USA).

Aislamiento térmico

Para el aislamiento del reactor se utilizó un recubrimiento de fibra de vidrio.

Bombas y diámetros de tubería

Los flujos que se requieren de aceite y metanol son bajos. Teniendo esto como consideración, la mejor opción es la implementación de bombas dosificadoras. En las Tablas C.2 y C.3, se presentan las especificaciones generales de las bombas.

Tabla C.2. Especificación de la bomba dosificadora del aceite de Jatropha (P-001)

Fluido de trabajo	Aceite de Jatropha
Flujo máximo [L h ⁻¹]	0,553
Temperatura máxima de trabajo [°C]	60
Temperatura mínima de trabajo [°C]	50
Viscosidad a la temperatura mínima [cP]	42,8
Tensión de alimentación [V]	110

Tabla C.3. Especificación de la bomba dosificadora del Metanol (P-002)

Fluido de trabajo	Metanol
Flujo máximo [L h ⁻¹]	0,278
Temperatura máxima de trabajo [°C]	50
Temperatura mínima de trabajo [°C]	20
Viscosidad a la temperatura mínima [cP]	0,584
Tensión de alimentación [V]	110

Para las tuberías de alimentación, se decidió utilizar tubería de acero inoxidable 304 calibre 40 de 1/4" de diámetro nominal. Para esta decisión se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones: Los flujos de materias primas y productos son bajos, las distancias que deben recorrer los fluidos son cortas y existen pocos accesorios y el costo de la tubería y sus accesorios.

Reactor

El objetivo fundamental del reactor es crear área interfacial sin dispersar una fase en la otra, con lo cual se pretende evitar la formación de emulsiones y facilitar el proceso de separación. Los trabajos de Narvaez (*Narváez, 2006*) y Cadavid (*Cadavid, 2012*) demuestran que con una fracción libre de 0,80, el reactor presenta buen desempeño para el contacto de las fases,

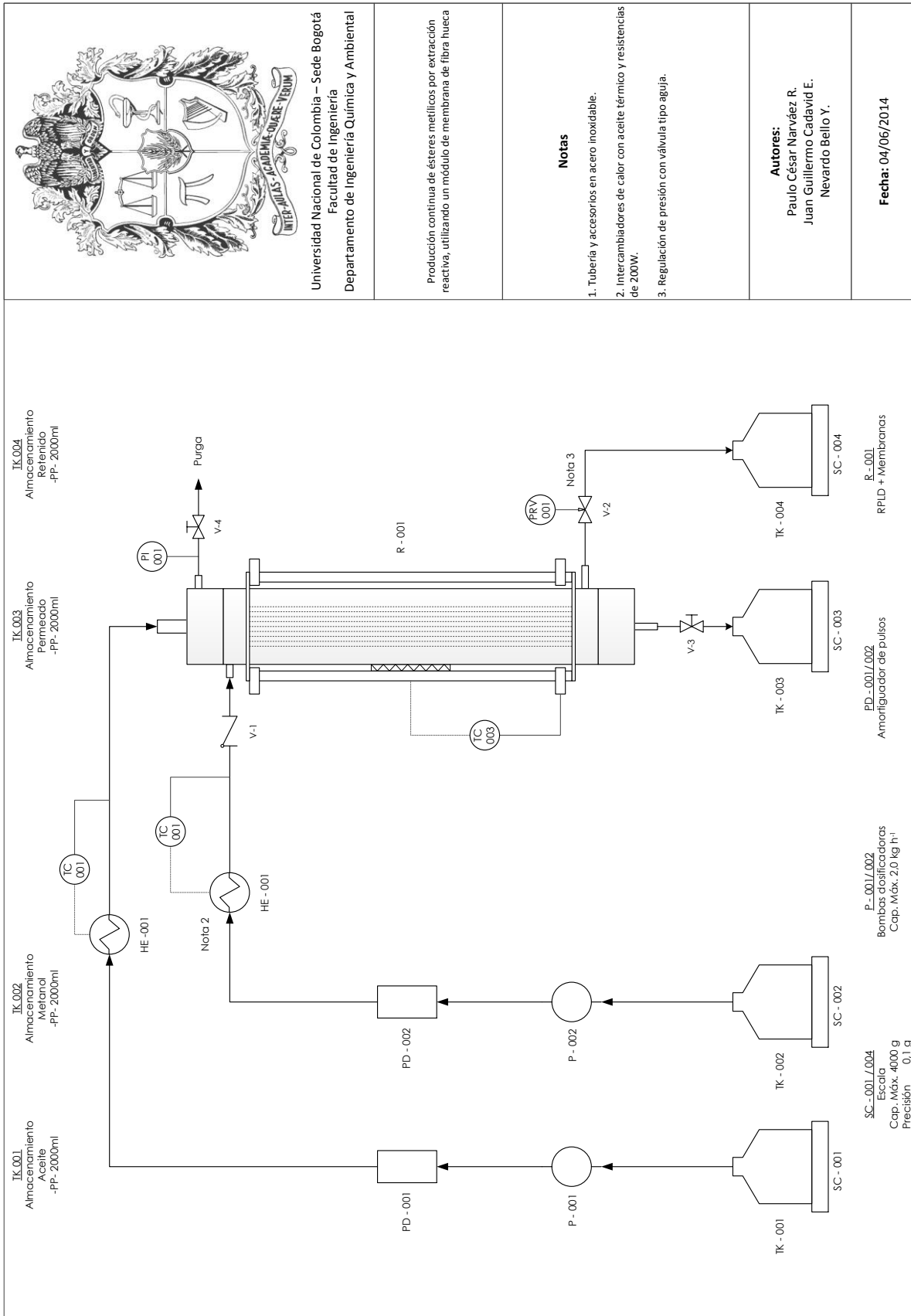
alcanzando altas conversiones. La Tabla C.4 muestra el resumen de las especificaciones para el RPLD.

Tabla C.4. Especificaciones de diseño para el RPLD

Especificación	Valor
Diámetro Nominal [inch]	1,0
Diámetro Interno [m]	2,2E-02
Longitud [m]	0,70
# Hilos	2.100
Fracción Libre (€)	0,80
Área Transversal [m ²]	3,8E-04

A continuación se presenta una fotografía del equipo que se encuentra ubicado en la Planta Piloto del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá. También se presenta el P&ID del equipo y las hojas técnicas del mismo.





Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental


Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva, utilizando un módulo de membrana de fibra hueca

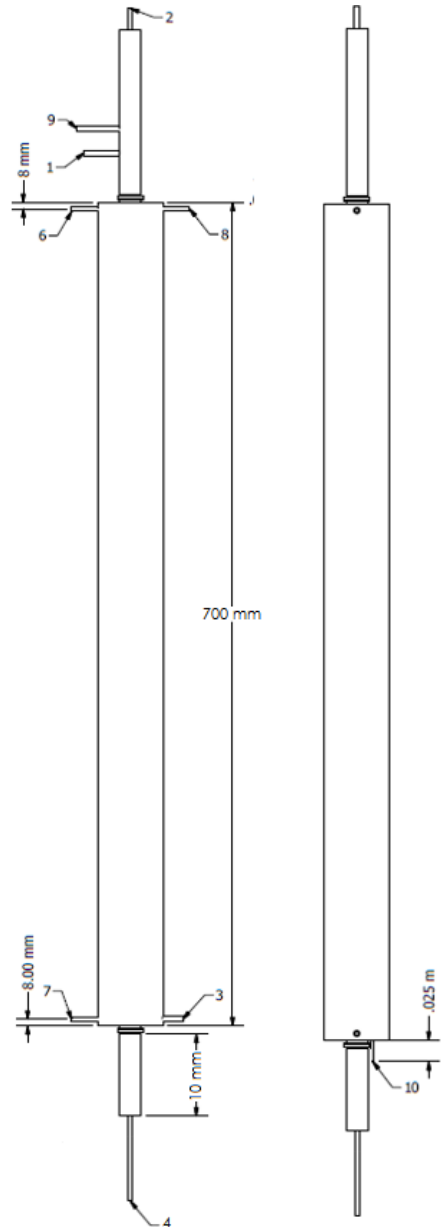
Notas

1. Tubería y accesorios en acero inoxidable.
2. Inter cambiadores de calor con aceite térmico y resistencias de 200W.
3. Regulación de presión con válvula tipo aguja.


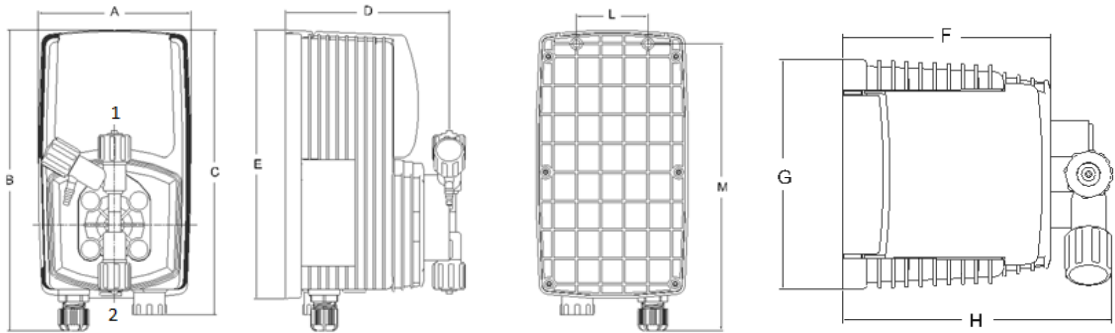
Autores:
Paulo César Narváez R.
Juan Guillermo Cadavid E.
Nevardo Bello Y.


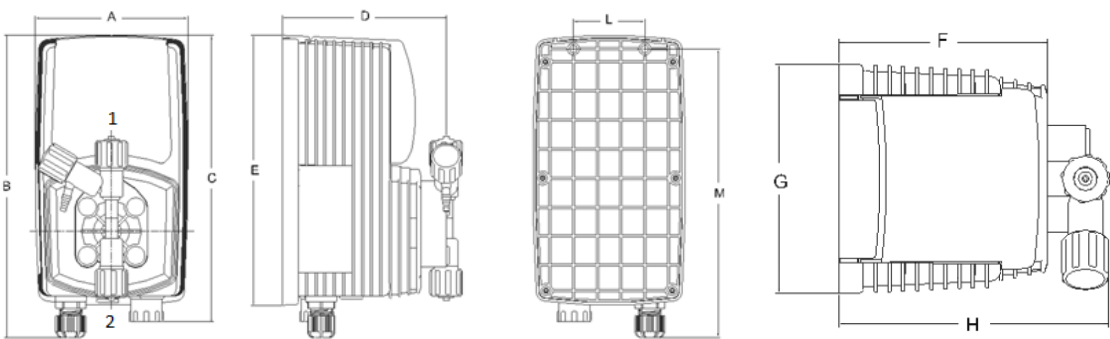
Fecha: 04/06/2014

 <p>UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA</p> <p>HOJA DE ESPECIFICACIONES REACTOR CON MODULO DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA</p>	DOCUMENTO No. R-0001				
	EQUIPO No. R-0001				
	DTI No. LIQ-0001				
	ELABORADO POR A.I				
	FECHA: 30 01 2013				
	REV	DESCRIPCIÓN	FECHA	POR	APRO.
FABRICANTE: <u>LIQ UNAL</u>		CONSTRUCCIÓN ACORDEA: <u>N/A</u>			
INSTALADO EN DTI: <u>LIQ 0001</u>					
DATOS GENERALES DEL EQUIPO					
PINTURA	<u>N.A</u>	COLOR	<u>N.A</u>		
AISLAMIENTO	<u>F.VIDRIO</u>	DIÁMETRO	<u>1</u>	in	
LONGITUD			<u>700</u>	mm	
ALTURA SOBRE EL PISO			<u>620</u>	mm	
REACTOR					
PRESIÓN DE OPER		PSIG		kg/cm <u>5</u> barG	
TEMP DISEÑO			<u>20-60</u>	°C °F	
TEMP OPER			<u>20-50</u>	°C °F	
MATERIALES	CABEZA Y CASCO		<u>Acero Inoxidable</u>		
	ELEMENTOS INTERNOS		<u>Acero Inoxidable</u>		
	SOPORTES EXTERNOS		<u>Acero al Carbono</u>		
	SOPORTES INTERNOS		<u>Acero Inoxidable</u>		
NUMERO DE TUBOS	<u>1</u>	Diámetro	<u>1"</u>		
ARREGLO		PASO	<u>1</u>		
NUMERO DE BAFLES	<u>0</u>				
OBSERVACIONES					
CALEFACCIÓN					
PRESIÓN DE OPER		PSIG		kg/cm <u> </u> barG	
TEMP DISEÑO			<u>20-60</u>	°C °F	
TEMP OPER			<u>20-50</u>	°C °F	
FLUIDO O TIPO DE CALEFACCIÓN	<u>3 Resistencias Eléctricas Externas (200W)</u>				
OBSERVACIONES					
LISTA DE BOQUILLAS					
SERVICIO	CANT.	DIÁM.	TIPO	MATERIAL	REF.
Alimentación Aceite	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	1
Alimentación Metanol	1	1/4" x 0.165 in	Roscada	A. Inoxidable	2
Producto Esteres Metflicos	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	3
Salida Glicerol y Metanol	1	1/4" x 1 in	Roscada	A. Inoxidable	4
Sensor de Presion	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	5
Carga de Aceite Termico	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	6
Control de Temperatura	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	7
Venteo	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	8
Sensor de Presion	1	1/4" x 2 in	Roscada	A. Inoxidable	9
Descarga de Aceite Termico	1	1/4" x 1 in	Roscada	A. Inoxidable	10
NOTAS			DOC REFERENCIA		



HOJA: 1 **DE:** 3

	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA HOJA DE ESPECIFICACIONES BOMBA DE DIAFRAGMA	DOCUMENTO No. P-0002				
		EQUIPO No. P-0002				
		DTI No. LIQ-0001				
		ELABORADO POR: A.I				
		FECHA: 30 01 2013				
		REV	DESCRIPCIÓN	FECHA	POR	APRO.
FABRICANTE: <u>Convergent Water Controls Pty Ltd</u> INSTALADO EN DTI: <u>LIQ 0001</u>		CONSTRUCCIÓN ACORDE A: <u>EN60335-1 : 1995, EN55014, EN50081-1/2, EN50082-1/2, EN60555,3, DIRECTIVA CEE73/23 C 93/68, DIRECTIVA 89/336/CEE</u>				
DATOS GENERALES DEL EQUIPO			MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN			
ALTURA DE SUCCIÓN <u>1,5</u> m NIVEL DE POLUCIÓN <u>2</u> RUIDO AUDIBLE <u>74</u> dbA GRADO DE PROTECCIÓN <u>IP 65</u> PRESIÓN TRABAJO <u>10</u> Bar ALIMENTACIÓN ELEC <u>110</u> VAC TEMP TRABAJO <u>5-45</u> °C PRESIÓN MÁXIMA <u>145</u> PSI °F CAUDAL MÁXIMO <u>4</u> L/h) <u>10</u> Bar Bar CONSUMO MIN ELEC <u>12</u> W INYECCIONES POR MIN <u>150</u> FLUIDO <u>Aceite de Jatropa</u> VISCOSIDAD @ MIN TEMP <u>42,8</u> cP A <u>4,21</u> in B <u>8,28</u> in C <u>7,85</u> in D <u>4,50</u> in E <u>7,40</u> in F <u>3,81</u> in G <u>4,21</u> in H <u>4,93</u> in L <u>1,96</u> in M <u>7,91</u> in DIMENSIONES	CAJA <u>PP/PVDF</u> CUBIERTA <u>PC</u> PANEL FRONTAL <u>PC</u> CABEZAL <u>PVDF</u> DIAFRAGMA <u>PTFE</u> BOLAS <u>PTFE</u> TUBERÍA DE SUCCIÓN <u>PVC</u> TUBERÍA DE DESCARGA <u>PE</u> CUERPO DE VÁLVULA <u>PVDF</u> CONECTOR DE INYECCIÓN <u>PP,PVDF</u>		ACCESORIOS			
		CANT	DESCRIPCIÓN	DIAM		
		1	Válvula de pie	3/8"		
		1	Válvula de inyección	3/8"		
		1	Manguera de succión y descarga	3/8"		
LISTA DE BOQUILLAS						
CANT.	SERVICIO	DIÁM.	TIPO	MATERIA	REF.	
1	Succión	3/8" in	Roscada	PP	1	
1	Descarga	3/8" in	Roscada	PP	2	
OBSERVACIONES						
						
NOTAS			DOC REFERENCIA			
HOJA:			DE:			
2			3			

 <p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA</p> <p style="text-align: center;">HOJA DE ESPECIFICACIONES BOMBA DE DIAFRAGMA</p>	DOCUMENTO No. P-0001						
	EQUIPO No. P-0001						
	DTI No. LIQ-0001						
	ELABORADO POR: A.I						
	FECHA: 30 01 2013						
	REV	DESCRIPCIÓN	FECHA	POR	APRO.		
FABRICANTE: Convergent Water Controls Pty Ltd INSTALADO EN DTI: LIQ 0001		CONSTRUCCIÓN ACORDE A: EN60335-1 : 1995, EN55014, EN50081-1/2, EN50082-1/2, EN60555,3, DIRECTIVA CEE73/23 C 93/68, DIRECTIVA 89/336/CEE					
DATOS GENERALES DEL EQUIPO		MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN					
ALTURA DE SUCCIÓN <u>1,5</u> m NIVEL DE POLUCIÓN <u>2</u> RUIDO AUDIBLE <u>74</u> dbA GRADO DE PROTECCIÓN <u>IP 65</u> PRESIÓN TRABAJO <u>10</u> Bar ALIMENTACIÓN ELEC <u>110</u> VAC TEMP TRABAJO <u>5-45</u> °C PRESIÓN MÁXIMA <u>145</u> PSI _____ °F CAUDAL MÁXIMO <u>4</u> L/h) 10 Bar Bar CONSUMO MIN ELEC <u>12</u> W INYECCIONES POR MIN <u>150</u> FLUIDO <u>Metanol</u> VISCOSIDAD @ MIN TEMP <u>42,8</u> cP A <u>4,21</u> in B <u>8,28</u> in C <u>7,85</u> in D <u>4,50</u> in E <u>7,40</u> in F <u>3,81</u> in G <u>4,21</u> in H <u>4,93</u> in L <u>1,96</u> in M <u>7,91</u> in	CAJA _____ PP/PVDF CUBIERTA _____ PC PANEL FRONTAL _____ PC CABEZAL _____ PVDF DIAFRAGMA _____ PTFE BOLAS _____ PTFE TUBERÍA DE SUCCIÓN _____ PVC TUBERÍA DE DESCARGA _____ PE CUERPO DE VÁLVULA _____ PVDF CONECTOR DE INYECCIÓN _____ PP,PVDF						
		ACCESORIOS					
		CANT	DESCRIPCIÓN	DIAM			
		1	Válvula de pie	3/8"			
		1	Válvula de inyección	3/8"			
		1	Manguera de succión y descarga	3/8"			
		LISTA DE BOQUILLAS					
DIMENSIONES		CANT.	SERVICIO	DIÁM.	TIPO	MATERIA	REF.
		1	Succión	3/8" in	Roscada	PP	1
		1	Descarga	3/8" in	Roscada	PP	2
OBSERVACIONES							
							
NOTAS				DOC REFERENCIA			
HOJA: 3				DE: 3			

Anexo D. Fabricación del módulo con membranas de fibra hueca

El uso de membranas de fibra hueca para la zona de reacción-separación, requiere que se determine la manera como se van a acoplar las membranas al empaque de hilos y las condiciones para la fabricación de un sello mecánico que evite la mezcla de las corrientes de permeado y retenido. Este sello debe ser lo suficientemente resistente a las condiciones de reacción y a la interacción con las sustancias presentes en la mezcla reactiva, así mismo no debe tener un comportamiento inerte con la membrana para evitar daños estructurales que taponen las fibras y modifiquen los resultados obtenidos.

Materiales

Tubo PVC con diámetro de ½ inch para agua potable, proveniente de Mexichem Colombia S.A.S. (Bogotá D.C., Colombia); membranas de fibra hueca para ultrafiltración en PES con MWCO de 50 kDa, provenientes de PAM Membranas Seletivas Ltda (Río de Janeiro, Brasil); resina XIAMETER HS II Base + XIAMETER RTV-3081 Curing Agent, provenientes de Dow Corning Corporation (Midland MI, USA); resina poliéster Cristalán 863, metiletilcetona peróxido y Secan 709 (octoato de cobalto al 6%), provenientes de Andercol S.A (Medellín, Colombia).

Metodología

La fabricación del módulo se da en dos etapas fundamentales, en la primera se acoplan las membranas al empaque (hilos de ferroníquel) de acuerdo a la ubicación determinada para la zona de reacción-separación y en la segunda se fabrica el sello que sirve como soporte al módulo y que evita la mezcla de las corrientes de permeado y retenido.

Acople de las membranas al empaque

Esta etapa se inicia con el horneado de las membranas a 60°C durante 1 hora, por recomendación del fabricante. Luego se procede al sellamiento de ambos extremos de cada fibra, para evitar que puedan ingresar elementos que causen una obstrucción en el ducto interno de la misma. El sellamiento se realiza presionando cada extremo con unas pinzas de punta plana, lo cual cierra el ducto y colapsa los poros. Posteriormente las membranas se ubican paralelas a los hilos del empaque y se acoplan al mismo, amarrando firmemente cada fibra a un haz de hilos (~10) utilizando Teflón®. Se debe asegurar que en el extremo final de los hilos del empaque, las membranas sobresalgan al menos 0,1 m (Figura D.1a).

Fabricación del sello

El extremo final del haz de membranas acopladas al empaque, se introduce dentro de un tubo de PVC de ½ inch de diámetro y 0,09 m de longitud, asegurándose que 0,01 m de los hilos de ferroníquel, queden dentro del tubo (Figura D.1b). Posteriormente se inyecta la resina poliéster y luego la resina Xiameter, dejando curar por 24 horas (Figura D.2a). Finalmente se corta el extremo inferior del módulo, dejando las membranas a la vista (Figura D.2b).

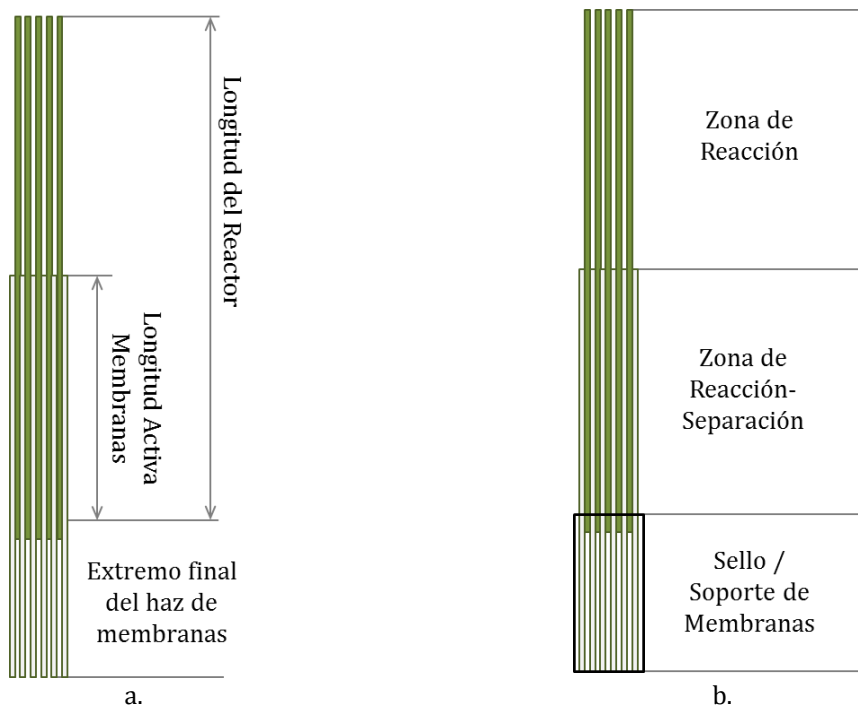


Figura D.1. Fabricación del módulo con membranas de fibra hueca (1)

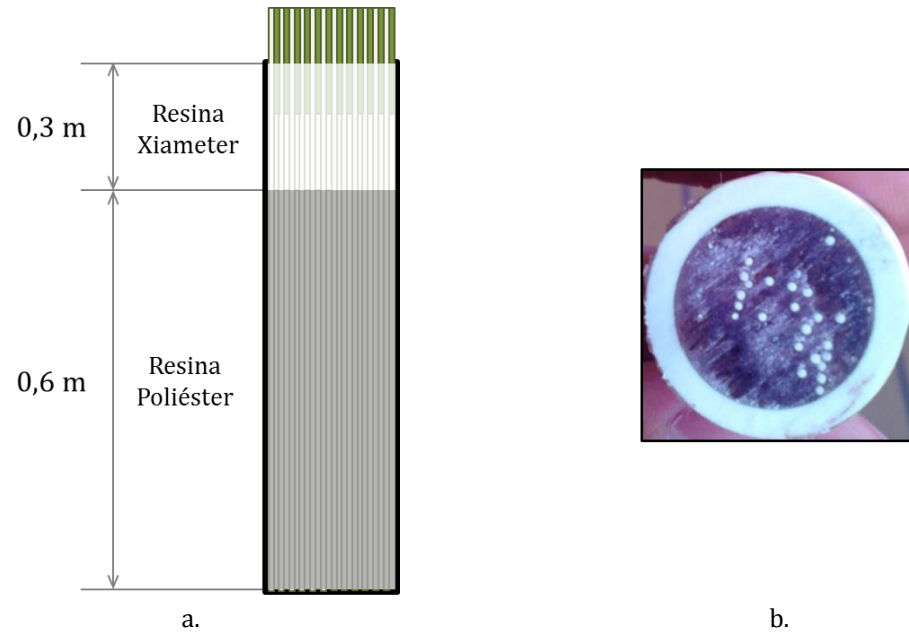


Figura D.2. Fabricación del módulo con membranas de fibra hueca (2)

En todo el proceso, incluyendo la instalación del módulo en el reactor, se debe tener cuidado de no realizar mucha fuerza, ya que se pueden romper las membranas y causar resultados falsos.

Bibliografía

- Abels, C., Carstensen, F., and Wessling, M. (2013). “Membrane processes in biorefinery applications.” *Journal of Membrane Science*, Elsevier, 444, 285–317.
- Akbar, E., Yaakob, Z., Kamarudin, S. K., Ismail, M., and Salimon, J. (2009). “Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock Feedstock.” *European Journal of Scientific Research*, 29(3), 396–403.
- Alves, M. J., Nascimento Mendonça, S., Pereira Gomes, I., Martins, M. I., Luiz Cardoso, V., and Reis, M. (2013). “Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes.” *Renewable Energy*, Elsevier Ltd, 58, 15–20.
- American Oil Chemist’s Society. (1990). “AOCS Official Method Ce 1-62 Fatty acid composition by gas chromatography.”
- American Oil Chemist’s Society. (2005). “AOCS Official Method Ce 1b-89 Fatty Acid Composition by GLC - Marine Oils.”
- American Society for Testing and Materials - ASTM. (2006). *D543 - Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents*. 1–7.
- American Society for Testing and Materials - ASTM. (2008). *ASTM C1557 - Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus of Fibers*. 1–10.
- American Society for Testing and Materials - ASTM. (2010). *ASTM d6584 - Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides , Total Diglycerides , Total Triglycerides , and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography*. 1–9.
- Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., and Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). “A review of current technology for biodiesel production: State of the art.” *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, 61, 276–297.
- Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Fattah, I. M. R., Imtenan, S., Shahir, S. A., and Mobarak, H. M. (2014). “Production and comparison of fuel properties , engine performance , and emission characteristics of biodiesel from various non-edible

- vegetable oils : A review.” *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, 80, 202–228.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, a. R., and Sulaiman, N. M. N. (2011). “Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, 15(9), 5051–5062.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. R. A., and Sulaiman, N. M. N. (2012). “High quality biodiesel obtained through membrane technology.” *Journal of Membrane Science*, Elsevier, 421-422, 154–164.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 535.
- Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencel, L. M., and Wilhite, B. A. (2007). “Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating.” *Energy & Fuels*, 21(11), 1777–1781.
- Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. a, and Sulaiman, N. M. N. (2011). “A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst.” *Bioresource technology*, Elsevier Ltd, 102(2), 1095–102.
- Boucher, M. B., Weed, C., Leadbeater, N. E., Wilhite, B. A., Stuart, J. D., and Parnas, R. S. (2009). “Pilot Scale Two-phase Continuous Flow Biodiesel Production via Novel Laminar Flow Reactor - Separator.” *Energy & Fuels*, 23(14), 2750–2756.
- Cadavid, J. G. (2012). “Estudio del proceso de producción de biodiésel mediante extracción reactiva.” Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química.
- Cadavid, J. G., Godoy-Silva, R. D., Narvaez, P. C., Camargo, M., and Fonteix, C. (2013). “Biodiesel production in a counter-current reactive extraction column: Modelling, parametric identification and optimisation.” *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., 228, 717–723.
- Campanelli, P., Banchemo, M., and Manna, L. (2010). “Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification.” *Fuel*, Elsevier Ltd, 89(12), 3675–3682.
- Cao, P., Dubé, M. a., and Tremblay, A. Y. (2008). “High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor.” *Biomass and Bioenergy*, 32(11), 1028–1036.
- Castañeda M., L. Z. (2005). “Simulación de un proceso de obtención de ésteres metílicos a partir de aceite de palma.”

- Chemical Engineering Executive Editorial. (2014). "Economic Indicators." *Chemical Engineering*, 121(March), 71–72.
- Clonts, K. E. (1973). "Liquid-liquid mass transfer process and apparatus." United States Patent Office - 3,977,829.
- Clonts, K. E. (1976). "Liquid-liquid mass transfer apparatus." United States Patent - 3,977,829.
- Consejo de la Unión Europea. (2012). *Expediente interinstitucional: 2012/0288 (COD) - Propuesta*.
- Dubé, M. a, Tremblay, a Y., and Liu, J. (2007). "Biodiesel production using a membrane reactor." *Bioresource technology*, 98(3), 639–47.
- Fedebiocombustibles. (2014). "Información estadística sector biocombustibles." *Estadísticas Biodiesel / Aceite de Palma*, <<http://www.fedebiocombustibles.com/>> (Jul. 26, 2014).
- Fragoso, M. S. (2007). "Polyimide and Polyetherimide Organic Solvent Nanofiltration Membranes." Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Mestre em Engenharia Química e Bioquímica.
- Freedman, B., Butterfield, R. O., and Pryde, E. H. (1986). "Transesterification Kinetics of Soybean Oil." *Journal of American Oil Chemist Society*, 63(10).
- Freedman, B., Pryde, E. H., and Mounts, T. L. (1984). "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10), 1638–1643.
- Fukuda, H., Kondo, a, and Noda, H. (2001). "Biodiesel fuel production by transesterification of oils." *Journal of bioscience and bioengineering*, 92(5), 405–16.
- Glisic, S., and Skala, D. (2009). "The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions." *The Journal of Supercritical Fluids*, 49(2), 293–301.
- Goembira, F., Matsuura, K., and Saka, S. (2012). "Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters." *Fuel*, Elsevier Ltd, 97, 373–378.
- Goembira, F., and Saka, S. (2013). "Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate." *Bioresource technology*, 131, 47–52.

- Guerreiro, L., Pereira, P. M., Fonseca, I. M., Martin-Aranda, R. M., Ramos, a. M., Dias, J. M. L., Oliveira, R., and Vital, J. (2010). "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis." *Catalysis Today*, Elsevier B.V., 156(3-4), 191–197.
- Habert, A. C., Piacsek B., C., and Nobrega, R. (2006). *Processos de Separação por Membranas*. E-papers Serviços Editoriais Ltda, Río de Janeiro - Brasil, 180.
- He, B. B., Singh, A. P., and Thompson, J. C. (2006). "A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production." *Transactions of the ASABE*, 49(1), 107–112.
- ICIS. (2014). "ICIS - Independent Chemical Information Service." *ICIS Pricing Report*, <<http://www.icis.com/about/price-reports/>>.
- Jurac, Z., and Zlatar, V. (2013). "Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties." *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., 106, 108–113.
- Kasim, F. H., and Harvey, A. P. (2011). "Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production." *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., 171(3), 1373–1378.
- Kiss, A. A., and Bildea, C. S. (2012). "A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(7), 861–879.
- Kozyuk, O. V. (2009). "Apparatus and method for producing biodiesel from fatty acid feedstock." United States Patent Office - 2009/0043118 A1.
- Lakoh, K., and Peterson, W. F. (2008). "Biodiesel Production : Focus on Palm Oil and *Jatropha*." *Cornhusker Economics, Institute of Agriculture & Natural Resources, Department of Agricultural Economics - University of Nebraska–Lincoln*, 6-18-2008, 1–6.
- Lee, J.-S., and Saka, S. (2010). "Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies." *Bioresource technology*, Elsevier Ltd, 101(19), 7191–200.
- Lodhar, H., and Jachuck, R. J. J. (2007). "Intensified biodiesel reaction using continuous rotating tube reactor technology." *AIChE Annual Meeting 2007, Salt Lake City - USA*.
- Ma, F., and Hanna, M. A. (1999). "Biodiesel production : a review." *Bioresource Technology*, 70, 1–15.

- Mazumdar, P., Borugadda, V. B., Goud, V. V., and Sahoo, L. (2012). "Physico-chemical characteristics of *Jatropha curcas* L. of North East India for exploration of biodiesel." *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, 46, 546–554.
- Moser, B. R. (2009). "Biodiesel production, properties, and feedstocks." *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 45(3), 229–266.
- Narváez, P. C. (2006). "Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos en un reactor de película líquida descendente." Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química.
- Narváez, P. C., Sánchez, F., and Godoy S, R. D. (2009). "Continuous Methanolysis of Palm Oil Using a Liquid – Liquid Film Reactor." *American Oil Chemistry Society*, 86, 343–352.
- Noël, I. M., Lebrun, R., and Bouchard, C. R. (2000). "Electro-nanofiltration of a textile direct dye solution." *Desalination*, 129, 125–136.
- De Oliveira, J. S., Leite, P. M., de Souza, L. B., Mello, V. M., Silva, E. C., Rubim, J. C., Meneghetti, S. M. P., and Suarez, P. a. Z. (2009). "Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production." *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 449–453.
- Othman, R., Mohammad, A. W., Ismail, M., and Salimon, J. (2010). "Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production." *Journal of Membrane Science*, 348(1-2), 287–297.
- Peters, M. S., and Timmerhaus, K. D. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers*. McGraw-Hill, Inc, New York, NY, 150–215.
- Qiu, Z., Zhao, L., and Weatherley, L. (2010). "Process intensification technologies in continuous biodiesel production." *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, Elsevier B.V., 49(4), 323–330.
- Rathbauer, J., Sonnleitner, A., Pirot, R., Zeller, R., and Bacovsky, D. (2012). "Characterisation of *Jatropha curcas* seeds and oil from Mali." *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, 47, 201–210.
- REN21. (2014). *Renewables 2014 Global Status Report*. Paris, 216.
- Saka, S., Isayama, Y., Ilham, Z., and Jiayu, X. (2010). "New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol." *Fuel*, Elsevier Ltd, 89(7), 1442–1446.

- Saleh, J., Tremblay, A. Y., and Dubé, M. a. (2010). "Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology." *Fuel*, Elsevier Ltd, 89(9), 2260–2266.
- Sanli, H., and Canakci, M. (2008). "Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils." *Energy & Fuels*, 22(4), 2713–2719.
- Seider, W. D., Seader, J. ., and Lewin, D. R. (2003). *Product and process design principles. Synthesis, Analysis , and Evaluation*. John Wiley & Sons, Ltd, 1–802.
- Sérgi, M. C., Pereira Curvelo, N., and Davantel De Barros, S. T. (2010). "Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes." *Journal of Membrane Science*, 352, 271–276.
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., and Tominaga, Y. (2002). "Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing." *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17(3-5), 133–142.
- Shuit, S. H., Ong, Y. T., Lee, K. T., Subhash, B., and Tan, S. H. (2012). "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review." *Biotechnology advances*, Elsevier Inc., 30(6), 1364–80.
- Da Silva, N. D. L., Santander, C. M. G., Batistella, C. B., Filho, R. M., and Maciel, M. R. W. (2010). "Biodiesel production from integration between reaction and separation system: reactive distillation process." *Applied biochemistry and biotechnology*, 161(1-8), 245–54.
- Srivastava, A., and Prasad, R. (2000). "Triglycerides-based diesel fuels." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111–133.
- Stankiewicz, A. I., and Moulijn, J. A. (2000). "Process Intensification: Transforming Chemical Engineering." *Chemical Engineering Progress*, (January), 22–34.
- Su, E.-Z., Xu, W.-Q., Gao, K.-L., Zheng, Y., and Wei, D.-Z. (2007). "Lipase-catalyzed in situ reactive extraction of oilseeds with short-chained alkyl acetates for fatty acid esters production." *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 48(1-2), 28–32.
- Sun, J., Ju, J., Ji, L., Zhang, L., and Xu, N. (2008). "Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1398–1403.
- The Organization for Economic Co-operation and Development – OECD. (2013). "Biofuels – OECD – FAO." *Agricultural Outlook 2013 – 2022*, <<http://www.oecd.org/site/oecd-faoagriculturaloutlook/biofuels.htm>> (Jul. 27, 2014).

- VanGerpen, J. (2005). "Biodiesel processing and production." *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097–1107.
- Vicente, G., Martínez, M., and Aracil, J. (2004). "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems." *Bioresource technology*, 92(3), 297–305.
- Wang, Y., Wang, X., Liu, Y., Ou, S., Tan, Y., and Tang, S. (2009). "Refining of biodiesel by ceramic membrane separation." *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., 90(3), 422–427.
- Wen, Z., Yu, X., Tu, S., Yan, J., and Dahlquist, E. (2009). "Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors." *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, 100(12), 3054–3060.
- Xu, W., Gao, L., Wang, S., and Xiao, G. (2014). "Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst." *Bioresource technology*, Elsevier Ltd, 159, 286–91.
- Yate S., A. V. (2013). "Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas* L. para la producción de biodiésel." Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Tesis de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química.
- Yunus, T. M., Atabani, A. E., Anjum, I., Badarudin, A., Khayoon, M. S., and Triwahyono, S. (2014). "Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 37, 840–851.
- Zhou, W., and Boocock, D. G. B. (2006a). "Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(12), 1041–1045.
- Zhou, W., and Boocock, D. G. B. (2006b). "Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(12), 1047–1052.