

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SOBRE  
LA REDUCCIÓN DE COMPONENTES MINORITARIOS Y DEL TIEMPO DE  
FILTRADO (CSFT) DEL BODIESEL DE PALMA**

**SERGIO ANDRÉS MARTÍNEZ VILLARREAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SOBRE  
LA REDUCCIÓN DE COMPONENTES MINORITARIOS Y DEL TIEMPO DE  
FILTRADO (CSFT) DEL BIODIESEL DE PALMA**

**SERGIO ANDRÉS MARTÍNEZ VILLARREAL**

**Trabajo de grado para optar al título de: INGENIERO QUÍMICO**

**En modalidad de práctica industrial**

**Director:**

**FREDY AUGUSTO AVELLANEDA VARGAS**

**Doctor en Ingeniería Química**

**Codirectores:**

**VLADIMIR PLATA CHÁVEZ**

**Doctor en Ingeniería Química**

**LUIS FERNANDO CASTRO SUÁREZ**

**Ingeniero químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A la empresa Oleoflores S.A.S. y su comunidad, por brindarme la oportunidad de realizar la práctica empresarial, proceso que contribuyó fuertemente en mi aprendizaje como ingeniero químico. Un agradecimiento especial a mi jefe y codirector, el ingeniero Luis Fernando Castro por todo su acompañamiento y asesoría, así como a los ingenieros Samuel Heredia, Jaime Castelblanco y Patricia Ochoa, por todo su afecto y colaboración brindada. De la misma manera, al personal de las plantas de biodiesel y margarinas, y de los departamentos de calidad y mantenimiento.*

*A la Universidad Industrial de Santander, por ofrecerme las mejores condiciones para mi formación académica, especialmente a mi director el profesor Fredy Avellaneda Vargas y mi codirector el profesor Vladimir Plata Chávez, por todo su apoyo en esta última etapa de la misma.*

*Por último, pero no menos importante, a mi familia, especialmente a mis padres, por todo el esfuerzo y apoyo para que todo esto se hiciese realidad, ya que sin ellos nunca hubiera sido posible.*

*Muchas gracias.*

## TABLA DE CONTENIDO

<i>INTRODUCCIÓN</i> .....	14
<i>1. MARCO TEÓRICO</i> .....	16
<i>1.1 OLEOFLORES S.A.S.</i> .....	16
<i>1.1.1 Generalidades</i> .....	16
<i>1.1.2 Trayectoria</i> .....	16
<i>1.1.3 Planta de biodiesel</i> .....	18
<i>2. METODOLOGÍA</i> .....	22
<i>2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DE LA EMPRESA</i> .....	22
<i>2.2 PREPARACIÓN DE LA COLUMNA A ESCALA PILOTO</i> .....	23
<i>2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DDE)</i> .....	23
<i>2.4 PRUEBAS AUXILIARES</i> .....	24
<i>2.5 MEDICIÓN DE ESTERIL GLUCÓSIDOS</i> .....	25
<i>3. PRESENTACIÓN, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</i> .....	26
<i>3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL</i> .....	26
<i>3.2 RESULTADOS DE LA PREPARACIÓN DE LA COLUMNA PILOTO</i> .....	27
<i>3.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS CON LAS RII</i> .....	29
<i>3.4 RESULTADOS DE PRUEBAS AUXILIARES</i> .....	32
<i>3.5 MEDICIÓN DE ESTERIL-GLUCÓSIDOS</i> .....	34
<i>4. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS</i> .....	35
<i>4.1 TRATAMIENTO ENZIMÁTICO</i> .....	35
<i>4.2 TRATAMIENTO CON TIERRAS DE BLANQUEO NEUTRAS (TBN)</i> .....	35
<i>5. CONCLUSIONES</i> .....	39

<i>6. RECOMENDACIONES.....</i>	<i>40</i>
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>41</i>
<i>BIBLIOGRAFÍA.....</i>	<i>45</i>
<i>ANEXOS.....</i>	<i>48</i>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Productos de Oleoflores S.A.S. según su línea de producción.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2. Planta de biodiesel de Oleoflores S.A.S.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3. Etapas de la producción de biodiesel en la planta.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4. Sistema de reacción: Transesterificación de los triglicéridos.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5. Etapas del proyecto de investigación.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6. Pretratamiento para el análisis de CSFT.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 7. Procedimiento de los tratamientos del diseño experimental.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 8. Contenido de MG.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 9. Contenido de DG.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 10.- (a) Apariencia de la muestra tratada con la RII. (b) Apariencia de la muestra tratada con la TBN.</i>	<i>38</i>

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Calidad inicial del biodiesel de OLEOFLORES S.A.S.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 2. Resultados del diseño experimental con las RII.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 3. Resultados de las pruebas auxiliares.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 4. Resultados de las pruebas con las TBN.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla A1. Estándares de calidad para el biodiesel según la norma europea EN 14214 (Anexo A).....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla A2. Estándares de calidad para el biodiesel según la norma norteamericana ASTM D6751-15a (Anexo A).....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla B1. Pruebas abreviadas para el despacho de biodiesel según la resolución 182142 de 2007 (Anexo B).....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla D1. Porcentajes de expansión del adsorbente (Anexo D).....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla E1. Niveles del diseño experimental (DCC). (Anexo E).....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla E2. Tratamientos del diseño experimental. (Anexo E).....</i>	<i>57</i>

## LISTA DE ANEXOS

<i>ANEXO A. ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA EL BIODIESEL DE PALMA.....</i>	<i>43</i>
<i>ANEXO B. CARACTERÍSTICAS DEL BIODIESEL REQUERIDAS PARA SU DESPACHO.....</i>	<i>48</i>
<i>ANEXO C. ESPECIFICACIONES DEL PROVEEDOR PARA LA UTILIZACIÓN DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....</i>	<i>49</i>
<i>ANEXO D. CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA COLUMNA DE ADSORCIÓN A ESCALA PILOTO.....</i>	<i>52</i>
<i>ANEXO E. DISEÑO CENTRAL COMPUESTO.....</i>	<i>54</i>

## NOMENCLATURA

<b>RII</b>	Resinas de intercambio iónico.
<b>ASTM</b>	“American society for testing and materials”.
<b>CSFT</b>	“Cold soak filtration test”.
<b>GL</b>	Glicerina libre.
<b>GT</b>	Glicerina total.
<b>MG</b>	Monoglicéridos.
<b>DG</b>	Diglicéridos.
<b>TG</b>	Triglicéridos.
<b>RSPO</b>	“Roundtable on sustainable palm oil”.
<b>RBD</b>	Aceite refinado, blanqueado y desgomado.
<b>FAME</b>	“Fatty acid methyl esters” (metil ésteres de ácidos grasos).
<b>FFA</b>	“Free fatty acids” (Ácidos grasos libres).
<b>SG</b>	Esteril glucósidos (Por sus siglas en inglés).
<b>EN</b>	Normativa europea.
<b>BVH</b>	“Bed volumen per hour” (Volumen de lecho por hora).
<b>DDE</b>	Diseño de experimentos.
<b>TBN</b>	Tierras de blanqueo neutras.
<b>DCC</b>	Diseño central compuesto.
<b>TTO.</b>	Tratamiento.

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DEL EFECTO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SOBRE LA REDUCCIÓN DE COMPONENTES MINORITARIOS Y DEL TIEMPO DE FILTRADO (CSFT) DEL BIODIESEL DE PALMA.\*

**AUTOR:** SERGIO ANDRÉS MARTÍNEZ VILLARREAL. \*\*

**PALABRAS CLAVE:** COMPONENTES MINORITARIOS; BIODIESEL DE PALMA; RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO; CSFT; MONOGLICÉRIDOS; ESTERIL GLUCÓSIDOS; TIERRAS DE BLANQUEO NEUTRAS.

### DESCRIPCIÓN:

La presencia de componentes minoritarios en el biodiesel de palma se ha convertido en un motivo de preocupación para sus productores, debido a que éstos afectan su filtrabilidad perjudicando su valor agregado en el mercado. Se ha reportado que son los monoglicéridos saturados (MG) y los esteril glucósidos (SG) los componentes minoritarios que afectan mayoritariamente a esta problemática, y los métodos tradicionales empleados en las industrias para purificar el biodiesel resultan insuficientes en su remoción. Por consiguiente, se propuso evaluar el desempeño de resinas de intercambio iónico (RII) para purificar el biodiesel de palma de la empresa OLEOFLORES S.A.S., de tal forma que satisfaga la norma ASTM D6751 en el aspecto de CSFT (*Cold Soak Filtration Test*), bajo condiciones operables en la industria. Los resultados obtenidos luego de realizar un diseño experimental en el cual se evaluó su capacidad para remover estos componentes, demostraron que las RII eran efectivas para disminuir fuertemente el contenido de MG. Sin embargo, éstas no permiten alcanzar valores admisibles de CSFT en las condiciones trabajadas, lo que suponía una mayor incidencia por parte de los SG. Por esta razón, se utilizaron enzimas y tierras de blanqueo neutras (TBN) como alternativas para disminuir el contenido de SG y obtener valores de CSFT adecuados. Eliminar selectivamente los SG mediante tratamientos enzimáticos no garantizó resultados favorables, contrario a lo obtenido utilizando las TBN, lo que indica que pueden existir otros componentes minoritarios que afecten a la filtrabilidad del biodiesel.

---

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Fredy Augusto Avellaneda. Ph.D.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE EFFECT OF ION EXCHANGE RESINS UPON THE REDUCTION OF MINOR COMPONENTS AND THE FILTRATION TIME (CSFT) OF PALM OIL BIODIESEL \*.

**AUTHOR:** SERGIO ANDRÉS MARTÍNEZ VILLARREAL\*\*.

**KEYWORDS:** *MINOR COMPONENTS; PALM OIL BIODIESEL; ION EXCHANGE RESINS; CSFT; MONOGLYCERIDES; STERYL GLUCOSIDES; NEUTRAL BLEACHING EARTHS.*

### DESCRIPTION:

The presence of minor components in palm oil biodiesel has become a concern for its producers, since they affect its filterability, causing a disservice to its value in the market. It has been reported that saturated monoglycerides (MG) and steryl glucosides (SG) are the minor components that mainly contribute to this predicament, meanwhile the traditional methods employed in industries to purify palm oil biodiesel fail to remove these constituents. Therefore, the evaluation of ion exchange resins, in order to purify the "OLEOFLORES S.A.S." biodiesel was proposed, targeting the meeting of the ASTM D6751 regulation, on the CSFT aspect (Cold Soak Filtration Test), under industry feasible conditions. The results obtained after carrying out an experimental design, in which the potential for removal of these components was tested, show that ion exchange resins are effective to reduce the amount of MG. Nevertheless, they cannot agree with CSFT admissible values in the conditions tested, which conferred a major incidence to SG. Thereby, enzymes and neutral bleaching earths (NBE) were tried out as alternatives to decrease the amount of SG and consequently obtain CSFT acceptable values. A selective eradication of SG using enzymatic treatments did not grant approvable results, counter to the effect obtained using NBE, which lead to the assumption that there might be another minor components affecting the palm oil biodiesel filterability.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Fredy Augusto Avellaneda. Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

La formación de sedimentos que obstruyen los filtros de inyección de los motores de combustión interna se ha convertido en un motivo de preocupación para los productores de biodiesel, puesto que éstos perjudican su desempeño a bajas temperaturas, lo que limita su mercado y por ende pone en riesgo su sostenibilidad. Este fenómeno se debe principalmente, a la presencia de componentes minoritarios de baja solubilidad en el biodiesel, que se aglomeran y sedimentan en él, los cuales al interactuar con agua y algunos jabones presentes en el biodiesel forman una especie de neblina denominada “*haze*” [1, 2, 3]. La formación de estos sedimentos puede variar dependiendo de la materia prima, siendo el biodiesel de palma uno de los que presenta este tipo de problema con mayor frecuencia [1, 2].

La caracterización de estos sedimentos ha evidenciado que se constituyen en su mayoría por esteril glucósidos (SG) y monoglicéridos saturados. Éstos son derivados naturales presentes en los aceites vegetales e intermedios de reacción provenientes de conversiones incompletas de la reacción de transesterificación, respectivamente [4].

Existen diferentes normas internacionales que regulan la calidad del biodiesel para su comercialización como combustible y para proteger la vida útil y el funcionamiento de los motores diésel. Entre ellas se destacan la norma europea EN 14214 y la norteamericana ASTM D6751. Éstas establecen límites específicos para ciertas propiedades del biodiesel, así como los métodos de ensayo utilizados para medirlas [5]. En el anexo A (Tabla A1 [5] y Tabla A2 [6]) se encuentran presentados estos parámetros para la norma europea y la norteamericana, respectivamente.

Dichos estándares también son utilizados para regular el mercado local, razón por la cual en América latina estas normas representan una guía para legislar sus propias reglamentaciones, y cada país posee sus propias normas [5]. En el caso de

Colombia, existe la norma técnica colombiana NTC 5444 que cumple con este propósito, entre otras disposiciones [7].

Con el fin de establecer el potencial de obstrucción de filtros del biodiesel, la ASTM, estableció dentro de la norma ASTM D6751 la prueba ASTM D7501, la cual establece que el tiempo de filtrado (CSFT) de 300 ml de biodiesel no debe superar los 360 segundos [8].

Debido a que se ha demostrado que el biodiesel de palma no logra satisfacer esta normativa mediante los lavados de agua tradicionales, se han desarrollado diferentes técnicas con el objetivo de mejorar la filtrabilidad del biodiesel, entre las cuales se incluyen la utilización de adsorbentes como silicatos de magnesio, tierras de blanqueo, resinas de intercambio iónico, entre otros, así como el empleo de membranas y líquidos ionizados [1, 2, 3, 9, 10, 11]. Puesto que el biodiesel producido en la empresa, así como todo aquel generado en Colombia, proviene principalmente del aceite de palma, resulta imperativo la implementación de alguna de las técnicas anteriormente mencionadas, adaptándolas según las necesidades y capacidades de las industrias colombianas, con el fin de proteger e impulsar la producción de este biocombustible en el país.

Por tal motivo, el objetivo principal de este estudio se centra en la aplicación de resinas de intercambio iónico para la reducción de los componentes minoritarios presentes en el biodiesel de palma de la empresa OLEOFLORES S.A.S., tales como mono, di y triglicéridos, y esteril glucósidos, así como del tiempo de filtrado (CSFT), de manera que cumpla la norma ASTM D6751. De la misma manera, se aspira analizar el efecto de las mismas sobre otras variables de respuesta significativas en el proceso de producción del biodiesel, tales como el contenido de metilésteres (FAME), humedad, y el contenido de metanol. Adicionalmente, se desea examinar el efecto de las RII en tres etapas distintas del proceso de producción para establecer su mejor punto de operación, así como proponer otras alternativas que permitan mejorar el tiempo de filtrado (CSFT) del biodiesel de palma en caso de ser necesario.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 OLEOFLORES S.A.S.

**1.1.1 Generalidades.** La empresa Oleoflores S.A.S es conocida a nivel nacional por desarrollar la línea productiva del aceite de palma, desde la venta de semillas y la extracción del aceite, hasta la producción de productos terminados como el biodiesel. Cuenta con 3 plantas extractoras de aceite en todo el país, con alrededor de 43000 hectáreas de palma cultivadas, beneficiando a más de 2200 familias [12]. Con su corazón productivo localizado en el kilómetro 5 de la vía Agustín Codazzi-Valledupar, la empresa está certificada en RSPO (Roundtable on Sustainable Palm Oil), que acredita que los procesos y proyectos de la organización son socioeconómicamente sostenibles y amigables con el medioambiente, entre otras certificaciones [12].

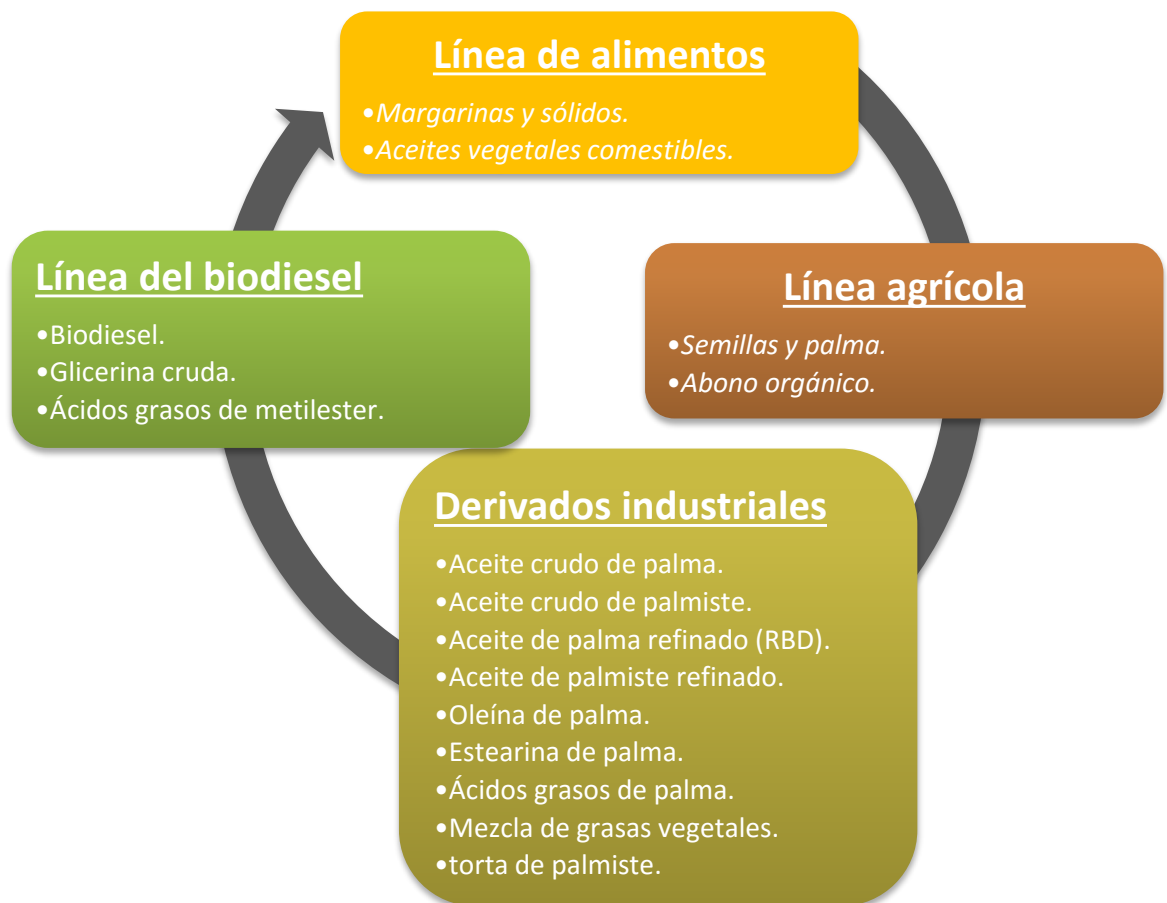
El sector industrial cuenta principalmente con una planta extractora de aceite, una refinería, una planta de sólidos y margarinas, y una planta de biodiesel. En este orden de ideas, se destacan 3 líneas de producción principales: una línea agrícola, una línea de alimentos y una línea productora de biodiesel, de las cuales se obtienen los 93 productos terminados que ofrece la empresa a sus 2500 clientes alrededor del país. En la Figura 1 se muestran estas tres líneas de producción, así como los principales productos de cada una de ellas [12].

**1.1.2 Trayectoria.** Con 112 años de trayectoria, los orígenes productivos de la empresa datan en el año 1965 cuando comenzaba la actividad ganadera, para luego introducir los cultivos de algodón, arroz y sorgo.

No obstante, fue hasta 1978 que se comenzaron los cultivos de palma para la exportación de semillas de la misma [12]. En 1983 se monta la planta extractora de aceite de palma con el fin de vender aceite de palma crudo.

Con el paso de los años, “LA HACIENDA LAS FLORES”, nombre con el que comúnmente se conoce el complejo industrial, aumentaba la extensión de sus cultivos en el municipio de Agustín Codazzi, y en 1987 se monta la refinería que permitiría exportar aceite refinado (RBD) [12].

Figura 1. Productos de Oleoflores S.A.S. según su línea de producción.



Posteriormente se aumentaron las plantaciones de palma, con hectáreas en los municipios de María La baja (Bolívar) y Tibú (Norte de Santander), cuya planta

extractora inició construcción en 2011. Finalmente, en el año 2006 inicia operaciones la planta de sólidos y margarinas, aumentando la capacidad de la refinería, y un año después lo hace la planta de biodiesel, convirtiéndose en la primera planta productora del biocombustible en Colombia [12, 13].

### 1.1.3 Planta de biodiesel.

*Figura 2. Planta de biodiesel de Oleoflores S.A.S.*



La técnica más adoptada por las industrias en todo el mundo para la producción de biodiesel es la transesterificación básica de los triglicéridos provenientes de los aceites refinados, debido a que permite reducir la viscosidad y el contenido ácido del biocombustible [14, 15, 16]. Por tal razón, la planta productora de biodiesel de OLEOFLORES S.A.S. consta de 4 etapas fundamentales: una etapa de reacción donde ocurre la transesterificación, una separación de las fases inmiscibles de biodiesel y glicerol productos de la reacción, la purificación de los ésteres metílicos y el secado y almacenamiento del mismo, tal cual como lo propone la literatura [2, 5, 14, 15, 16, 18]. En la Figura 3 se presenta un diagrama con las etapas del proceso

productivo de la planta de biodiesel de la empresa, en donde se pueden ver estas cuatro etapas.

El sistema de reacción consta de tres reacciones reversibles, en donde un mol de los triglicéridos reacciona con tres moles de metanol, para producir tres moles de metilésteres (FAME, por sus siglas en inglés) y un mol de glicerina como subproducto. Inicialmente ocurre la transformación de los triglicéridos a diglicéridos, acto seguido por la conversión de los diglicéridos a monoglicéridos, culminando con la producción de glicerina, produciendo moléculas de FAME en cada paso, como lo muestra la Figura 4 [15, 17].

Figura 3. Etapas de la producción de biodiesel en la planta.

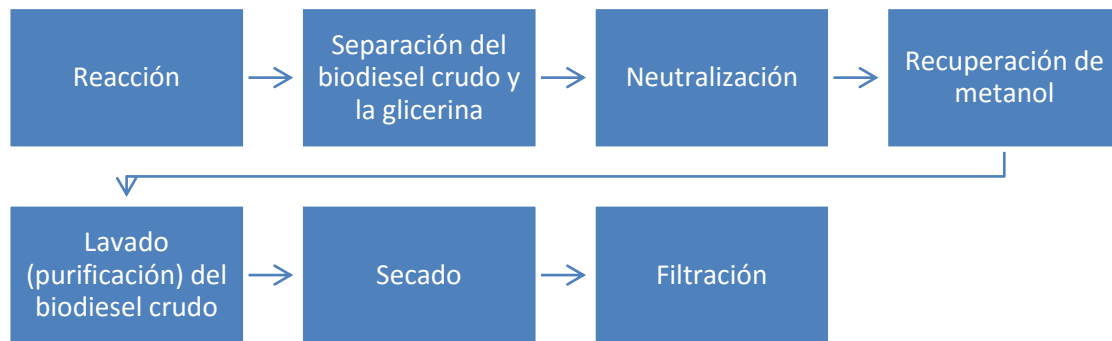
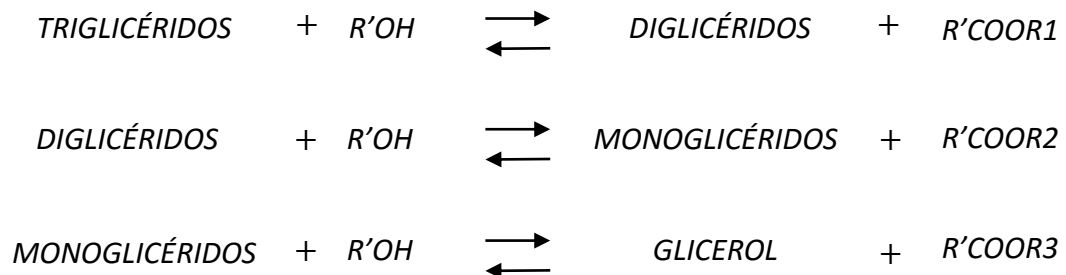


Figura 4. Sistema de reacción: Transesterificación de los triglicéridos.



Debido al carácter reversible del sistema, se emplea un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos.

La catálisis básica ofrece como ventaja una alta actividad catalítica, por lo que pequeñas concentraciones de catalizador son requeridas [5, 15, 18]. Además, permite operar en condiciones moderadas y los catalizadores son económicos y accesibles [15, 18]. No obstante, exigen materias primas con un contenido de ácidos grasos bastante bajo (menor al 1% de acidez), y la ausencia de agua en sus catalizadores, ya que en presencia de estas dos sustancias se forman reacciones colaterales de saponificación, que reducen la eficiencia del proceso [5, 15, 16, 17, 18].

Teniendo esto en cuenta, la reacción es controlada a  $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ , utiliza una relación alcohol:aceite de 6:1, mientras que el tiempo de residencia se trabaja a 2 horas, y la refinería se encarga de disponer un RBD con un contenido bajo de ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés).

El efluente del sistema de reacción es una mezcla de FAME, glicerol, alcoholes, catalizador, jabones, agua y los tri-, di-, y monoglicéridos no convertidos de la reacción [17]. El glicerol posee un alto valor como químico industrial debido a sus aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, cosmética, en la fabricación de polímeros, entre otros, razón por la que debe ser recuperado [2]. Por consiguiente, dicho efluente se lleva a tanques decantadores donde se da la separación del biodiesel y la glicerina, aprovechando que la solubilidad del glicerol en los esteres es baja y la diferencia entre las densidades de estas dos sustancias es alta. Además, la presencia de agua producto de la saponificación forma emulsiones en la interfase, lo que facilita un sistema de separación de este tipo [10].

De esta separación se obtienen dos corrientes de salida; una rica en glicerol y otra con los FAME que constituyen el biodiesel crudo que debe ser purificado. Llegado a este punto, es muy común encontrar metanol y trazas de catalizador, jabones y agua en ambas corrientes, además de FFAs y reactivos no convertidos en la

corriente de biodiesel crudo. Cabe agregar que el metanol no es retirado con anterioridad, para evitar que el equilibrio de la reacción se desplace hacia los reactivos y se produzcan jabones teniendo en cuenta que no se ha neutralizado el catalizador. [10].

Para una planta que utiliza catálisis básica, el primer paso a realizar con el objetivo de purificar el biodiesel es la neutralización del catalizador [10], motivo por el cual se utiliza ácido acético antes de recuperar el metanol. Sin embargo, la adición de esta sustancia genera la formación de jabones, los cuales deben retirarse. Llegado a este punto, se recupera el metanol empleando columnas de vaporización al vacío (Columna C101 en la planta). Para eliminar los FFAs, glicerol y sales remanentes se utilizan dos lavados con agua a 80°C, centrifugando la mezcla producida en cada etapa, utilizando cuatro centrífugas, tres centrífugas para el primer lavado (Centrífugas 1, 2 y 3) y una última de mayor capacidad para el segundo lavado (Centrífuga 4).

Para facilitar la floculación de los jabones se emplea ácido cítrico diluido, puesto que la acción quelante de esta sustancia facilita la separación de estas especies en medios acuosos. Posteriormente, la corriente de biodiesel proveniente de la etapa de purificación aún contiene cantidades de agua que no fueron removidas en las centrífugas, razón por la cual se somete dicho efluente a un separador flash con vacío a alrededor de los 120°C (Columna C102 en la planta).

Finalmente, el biodiesel es llevado a un tanque de maduración, donde se busca sedimentar algunos componentes minoritarios que afectan el desempeño del biodiesel, para luego filtrarlo y disponerlo para su despacho. Con este objetivo se utiliza un filtro de placas, cuya capacidad es menor a la trabajada en las etapas precedentes, telas de 2 micras y una ayuda filtrante, para reducir la contaminación total del biodiesel y cumplir así con las normas de calidad para el despacho de biodiesel establecidas en el país, las cuales se presentan en el anexo B.

## 2. METODOLOGÍA

En la figura 5 se presentan las etapas de investigación que se siguieron en este proyecto.

Figura 5. Etapas del proyecto de investigación.



### 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DE LA EMPRESA.

El biodiesel de palma de la empresa OLEOFLORES S.A.S. fue la principal materia prima utilizada para este proyecto, y teniendo en cuenta que el tratamiento con las RII debían alterar algunas propiedades del mismo, era necesario conocer el estado inicial de la materia prima para posteriormente realizar el respectivo análisis. Para

ello, se acudió a la base de datos del laboratorio fisicoquímico de la empresa, la cual mantiene registros de las mediciones necesarias para mantener la calidad del producto y realizar su despacho.

## **2.2 PREPARACIÓN DE LA COLUMNA A ESCALA PILOTO.**

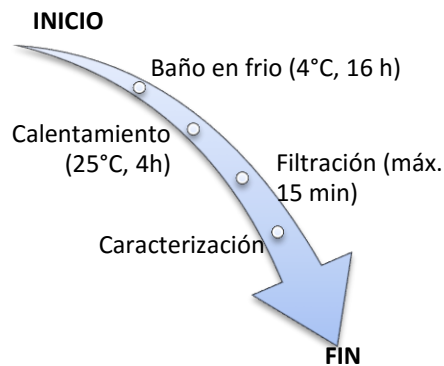
Para llevar a cabo las pruebas, tanto del diseño experimental como de las pruebas auxiliares, la empresa entregó una columna a escala piloto utilizada previamente para otros estudios, a la cual se le debían realizar las adecuaciones pertinentes. Para ello, se tuvieron en cuenta las especificaciones del proveedor de las resinas y criterios de diseño para columnas de lecho fijo y procesos de intercambio iónico, los cuales se presentan en los anexos C y D, respectivamente.

## **2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DDE).**

Como diseño de experimentos se propuso un diseño central compuesto, debido a que no requiere de demasiadas pruebas, lo cual lo hace económicamente viable teniendo en cuenta los recursos dispuestos por la empresa. Por consiguiente, se ejecutarán 13 pruebas, cada una de ellas en la columna de adsorción de lecho fijo a escala piloto. Cabe agregar que de estas 13 pruebas, 4 pertenecen a una porción factorial, 4 corresponden a puntos axiales y 5 pruebas son réplicas del punto central. La información referente a las características de este tipo de diseño experimental, así como los factores y niveles escogidos, se presentan en el anexo E. Por otro lado, el biodiesel requerido para los experimentos se tomó de un punto de muestreo proveniente del filtro de placas de la planta, que dispone el biodiesel para su despacho, y el metanol se obtuvo de los tanques de almacenamiento del reactivo. Además, cabe resaltar que las 13 pruebas del diseño experimental se realizaron en un orden aleatorio.

Finalmente, la muestra se tomó en botellas plásticas nuevas de 900 o 1000 mL, de la cual se tomaban las cantidades requeridas para los análisis de cromatografía, humedad, contenido de metanol y CSFT, para el cual se siguieron las directrices del test ASTM D7501, metodología resumida en la figura 6.

Figura 6. Pretratamiento para el análisis de CSFT.



## 2.4 PRUEBAS AUXILIARES.

Estas pruebas consistieron en tomar muestras de biodiesel de diferentes puntos de muestreo y comparar los valores obtenidos de las variables de respuesta con los estándares alcanzados en la planta, evaluando así la purificación que ejercen las resinas sobre el biodiesel crudo. Se escogieron entonces tres puntos de muestreo, para los cuales se realizaron dos réplicas de cada uno, con las siguientes variables de respuesta:

1. **Biodiesel de la columna C101:** Corresponde al biodiesel efluente de la etapa de recuperación de metanol, el cual se dispone para los lavados con agua. Se analizó el contenido de glicerina libre y total, el contenido de metanol, humedad y la contaminación total.

2. **Biodiesel de las centrifugas 1, 2 y 3:** Corresponde al biodiesel efluente de la primera etapa de lavado con agua que se dispone para un segundo lavado. Se analizó el contenido de glicerina libre y total, el contenido de humedad y la contaminación total.
3. **Biodiesel de la columna C102:** Corresponde al biodiesel efluente de la etapa de secado, aquel que se dispone para ser filtrado en el filtro de placas. Se analizó el contenido de glicerina libre y total, el contenido de metanol, humedad y la contaminación total.

Cabe mencionar que para estas pruebas se decidió medir la contaminación total en lugar del CSFT, no solo por ser un indicativo de la pureza del biodiesel crudo, sino también porque de obtenerse valores de contaminación total acordes con las normas internacionales, muy seguramente también se cuenta con tiempos de filtrado admisibles por ellas.

## **2.5 MEDICIÓN DE ESTERIL GLUCÓSIDOS.**

Otra variable de respuesta de interés en el estudio realizado es el contenido de SG. Puesto que los laboratorios de la empresa no cuentan con el equipo necesario para realizar esta medición, dicha tarea fue realizada gracias a la colaboración de una empresa aliada, a la cual se le suministraron las muestras, tomando todas las precauciones necesarias para garantizar la validez de los resultados. En consecuencia, se le midió el contenido de SG a dos muestras; una obtenida de la centrífuga 4 de la planta, con un contenido de 0,55% p/p de MG, y otra tratada con las resinas con un contenido de 0,15% p/p de MG (correspondiente al tratamiento #10; ver tabla 2). Cabe agregar que dicha medición fue realizada mediante un método desarrollado por los colaboradores mencionados, que utilizan un tratamiento enzimático como pretratamiento, el cual se encuentra reportado en la literatura [21].

### 3. PRESENTACIÓN, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL.

Las características iniciales del biodiesel de la empresa se presentan en la Tabla 1. Los resultados que en ella se muestran corresponden a las pruebas abreviadas para el despacho de biodiesel, establecidas en el anexo de la resolución 182142 de diciembre del 2007 [22].

Tabla 1. Calidad inicial del biodiesel de OLEOFLORES S.A.S.

Parámetro	Valores	Límites	Método de ensayo
Densidad (15°C) [kg/m <sup>3</sup> ]	875,5	860 – 900	ASTM D4052-11
Contenido de humedad [mg/kg]	243	500 máx.	EN-ISO12937-2000
Número ácido [mg KOH/g]	0,13	0,5 máx.	ASTM-D664:11a (Método B)
Punto de fluidez [°C]	13	Reportar (4)	ASTM D97:12
Glicerina libre [% masa]	0,003	0,02 máx.	ASTM-D6584:13e1
Contenido de monoglicéridos [% en masa]	0,693	0,80 máx.	ASTM-D6584:13e1
Contenido de diglicéridos [% en masa]	0,154	0,20 máx.	ASTM-D6584:13e1
Contenido de triglicéridos [% en masa]	0,092	0,20 máx.	ASTM-D6584:13e1
Glicerina total [% masa]	0,213	0,25 máx.	ASTM-D6584:13e1
Contenido de metanol [% masa]	0,02	0,20 máx.	EN 14110:2003 (Método B)
Contenido de FAME* [% masa]	97,4	96,5 mín.	EN 14103:2003

Tabla 1. (Continuación)

Parámetro	Valores	Límites	Método de ensayo
Viscosidad cinemática (40°C) [mm <sup>2</sup> /s]	4,548	1,9 – 6,0	ASTM D445:12
Destilación (PFE)** [°C]	349,5	360 máx.	ASTM D86:12
Contaminación total [mg/kg]	13,9	24 máx.	EN 12662:2008
Índice de Yodo [g de Yodo/100g]	52	120 máx.	EN 14111:2003

Como puede observarse en la Tabla 1, el biodiesel de la empresa cumple con todas las normas de calidad requeridas para la comercialización del biodiesel de palma en el país, razón por la cual debe procurarse que cualquier tecnología que se desee implementar garantice mantener estos parámetros dentro de los límites establecidos.

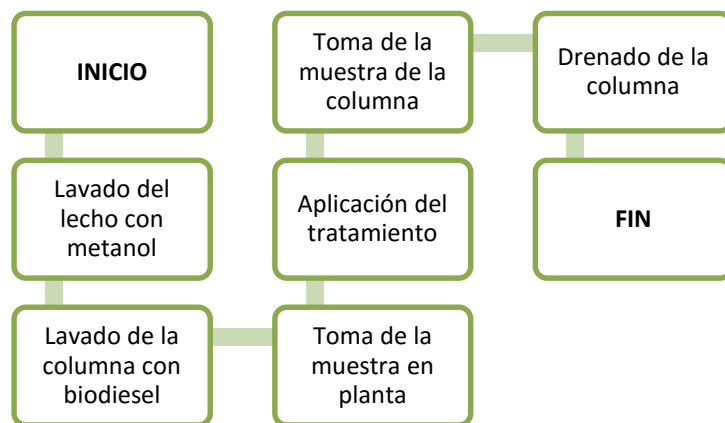
### 3.2 RESULTADOS DE LA PREPARACIÓN DE LA COLUMNA PILOTO.

Según las indicaciones del proveedor (Anexo C), se recomendaba trabajar a escala piloto con un lecho que tuviera una altura mínima de 60 cm, y que permitiera la existencia de un espacio de cabeza de al menos 50 cm cuando la resina estuviera en su estado de máxima expansión, junto con un diámetro de 2 pulgadas. Debido a la información suministrada, se esperaba que las resinas se expandieran un 130% de su volumen inicial. No obstante, al probar dicho ensanchamiento en el laboratorio, se observó que en contacto con el metanol, las RII solo se ensanchaban un 60% de su volumen aproximadamente, por lo cual se definió la altura del lecho seco en 100 cm, lo cual a la vez cumplía con la recomendación del espacio de cabeza.

Por otra parte, era de suma importancia garantizar que el estado de saturación de las resinas fuera el mismo para cada uno de los 13 tratamientos del diseño experimental, razón por la cual se optó por lavar el lecho con metanol antes de llevar a cabo cada ensayo. El procedimiento practicado para llevar a cabo cada una de las pruebas del DDE se muestra en la figura 7. Así mismo, 50 litros de biodiesel fueron requeridos para eliminar el metanol de la columna (cantidad determinada mediante pruebas preliminares), para satisfacer lo establecido por la norma EN 14214, en discrepancia con los 10 litros recomendados por el proveedor (aproximadamente 5 veces el volumen del lecho). Cabe agregar que el metanol se introdujo en contracorriente a la alimentación del biodiesel, el cual fue de abajo hacia arriba, tal como lo propone la literatura [19,20].

El lavado con metanol se trabajó a un caudal de 5 BVH (5 veces el volumen del lecho por hora), lo cual equivalía a 152ml/min, mientras que el enjuague de biodiesel se hizo a una velocidad mucho más alta, entre los 800 y 1000 mL/min, flujo que se dosificó utilizando una bomba de pulsaciones dispuesta por la empresa. Paralelamente, la temperatura se controló utilizando un baño de agua con vapor y un sensor láser.

*Figura 7. Procedimiento de los tratamientos del diseño experimental.*



### 3.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS CON LAS RII.

Los resultados obtenidos del diseño experimental con las RII se muestran en la Tabla 2. En ella se observa que para ninguna de las pruebas realizadas se obtuvieron valores de CSFT que satisficieran la norma ASTM D6751, ya que para ésta, 300 ml de biodiesel deben filtrar en menos de 360 segundos, y como se muestra en la columna del CSFT, todas las pruebas poseen tiempos de filtrado mayores a 760 segundos. Esto permite concluir que bajo las condiciones de operación trabajadas, las RII no permiten mejorar la filtrabilidad del biodiesel.

En contraste, llama la atención la marcada reducción en el contenido de MG de las muestras tratadas, razón por la cual se resalta este efecto mediante la figura 8; en ella se observa que las RII permiten disminuir ampliamente el nivel de MG (78,51% aproximadamente); dicha disminución resulta ventajosa, puesto que como se puede observar, este valor para el biodiesel de palma es bastante alto.

Figura 6. Contenido de MG.

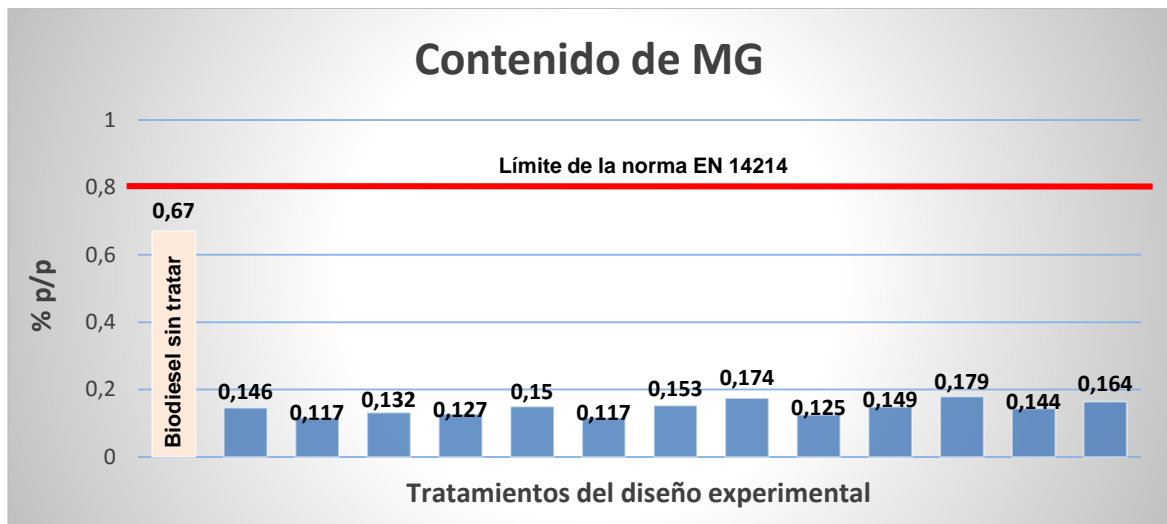


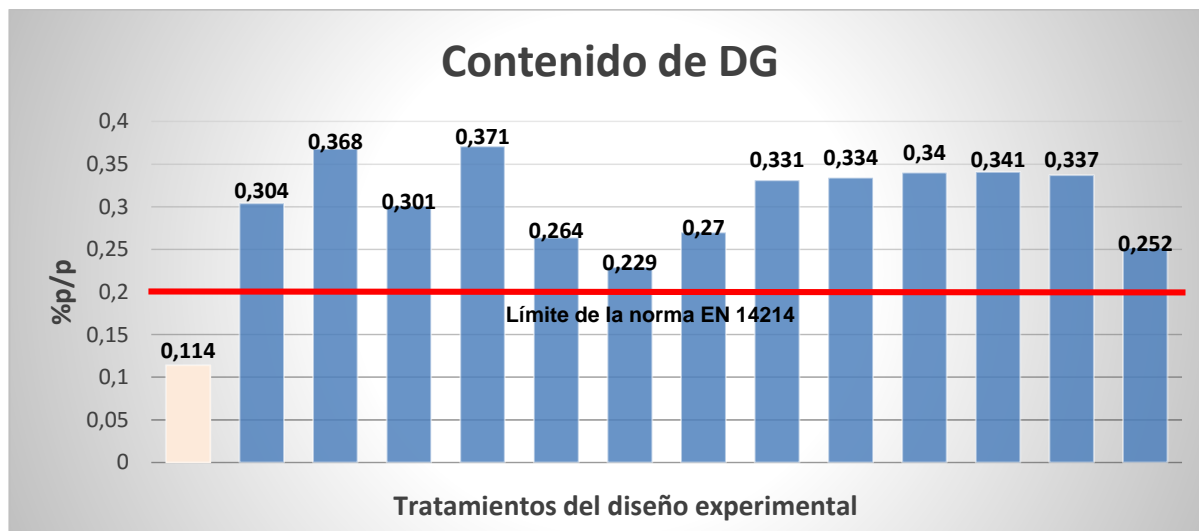
Tabla 2. Resultados del diseño experimental con las RII.

TTO.	T [°C]	Q [BVH]	CSFT [S]	FAME [%P/P]	GL [%P/P]	MG [%P/P]	DG [%P/P]	TG [%P/P]	GT [%P/P]	HUMEDAD [mg/kg]	METANOL [%P/P]
<b>Blanco</b>	-	-	<b>&gt;720</b>	<b>98,2</b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>0,67</b>	<b>0,114</b>	<b>0,047</b>	<b>0,196</b>	<b>320</b>	<b>0,005</b>
1	45	1	>720	96,8	0,001	0,146	0,304	0,031	0,087	20	0,17
2	65	1	>720	97,4	<0,001	0,117	0,368	0,081	0,094	20	0,2
3	45	2	>720	97,6	0,001	0,132	0,301	0,077	0,088	50	0,16
4	65	2	>720	97,2	0,001	0,127	0,371	0,032	0,092	100	0,16
5	41	1,5	>720	96,8	<0,001	0,15	0,264	0,073	0,086	10	0,2
6	69	1,5	>720	97,3	0,006	0,117	0,229	0,092	0,08	40	0,2
7	55	0,8	>720	96,8	<0,001	0,153	0,27	0,063	0,095	20	0,2
8	55	2,2	>720	97,2	0,001	0,174	0,331	0,073	0,103	10	0,2
9	55	1,5	>720	97,5	0,001	0,125	0,334	0,046	0,17	320	0,17
10	55	1,5	>720	96,7	<0,001	0,149	0,34	0,063	0,096	30	0,24
11	55	1,5	>720	96,7	0,001	0,179	0,341	0,053	0,104	30	0,14
12	55	1,5	>720	97,3	0,001	0,144	0,337	0,033	0,091	20	0,17
13	55	1,5	>720	97,1	0,001	0,164	0,252	0,068	0,088	10	0,22

Por otro lado, resulta significativo el hecho de no haber obtenido valores de CSFT favorables a pesar de tal disminución, ya que esto permite afirmar lo establecido en la literatura por Plata et al. [4], confirmando que el efecto de los MG saturados en la filtrabilidad del biodiesel de palma no es significativo, y que ésta se encuentra condicionada principalmente por el contenido de SG.

Infortunadamente, resulta preocupante el efecto de las resinas sobre el contenido de DG, ilustrado también en la figura 9; para todas las muestras tratadas, dicho parámetro aumentó a niveles por encima del límite permitido por la norma EN14214 (0,20%p/p), lo cual obliga a tener otra etapa de purificación posterior si se quieren utilizar las RII. Esto implica que las resinas ejercen un proceso catalítico en lugar de una adsorción, contrario a lo que se creía inicialmente, que puede deberse al desplazamiento hacia la izquierda del mecanismo de reacción, favoreciendo así la formación de DG, motivo por el cual no debería usarse como método de purificación final [15, 16].

Figura 7. Contenido de DG.



Por último, cabe agregar que a pesar que el contenido de metanol se muestra en ocasiones relativamente alto con respecto a la norma (0,20%p/p), esto se debe a la forma en que se regeneró y lavó el lecho, y no a otro efecto desfavorable de la resina. Más aún, en la tabla 2 también puede observarse que las RII disminuyen

ampliamente la humedad del biodiesel, en un 84,38% aproximadamente. En ella además se evidencia que para las diferentes variables de respuesta, no se obtuvo variación significativa al cambiar los valores de la temperatura y el caudal de operación, lo cual indica que bajo las condiciones trabajadas, no hay un efecto considerable de los factores trabajados en el desempeño de las resinas.

### **3.4 RESULTADOS DE PRUEBAS AUXILIARES.**

Si bien las RII no permiten mejorar la filtrabilidad del biodiesel a condiciones factibles en planta, la amplia reducción de los MG sugiere que es posible que éstas funcionen en etapas de purificación precedentes, motivo por el cual se realizaron unas pruebas auxiliares con el fin de determinar si las RII permitían proponer un cambio de tecnología, que redujera la basta cantidad de agua usada en los lavados y/o eliminar la limitante por capacidad del filtro de placas en la planta (lo cual simultáneamente eliminaría el consumo de la ayuda filtrante).

Los resultados obtenidos en estas pruebas se muestran en la Tabla 3. Puesto que las pruebas auxiliares mostraron la misma tendencia en cuanto a los valores de glicerina libre y total, el principal interés estaba en determinar si las RII permitían obtener valores de contaminación total mejores (menores) a los obtenidos en los puntos críticos de la planta seleccionados, siendo éstos el efluente de la columna C102 (Blanco de C102) y la corriente de salida del filtro de placas que se dispone para el despacho (Blanco de despacho). En ella se observa que ninguno de los tres puntos tratados alcanzó este requisito. No obstante, llama la atención que en los dos puntos de muestreo asociados a los lavados los niveles de contaminación no son muy altos, razón por la cual se recomienda comprobar si utilizando posteriormente el filtro de placas con la ayuda filtrante se pueden alcanzar los estándares de calidad requeridos por EN 14214, ya que de esta forma se podría eliminar el consumo de agua de los lavados.

Tabla 3. Resultados de las pruebas auxiliares.

PUNTO DE MUESTREO	VARIABLES DE RESPUESTA							
	GLICERINA LIBRE Y TOTAL [%p/p]					CONTENIDO DE METANOL [%p/p]	CONTENIDO DE HUMEDAD [mg/kg]	CONTAMINACIÓN TOTAL [mg/kg]
	GL	MG	DG	TG	GT			
Columna C101								
(réplica 1)	0,006	0,373	0,250	0,055	0,146	0,28	190	110,6
(réplica 2)	0,001	0,305	0,294	0,052	0,129	0,31	140	77,7
Centrífugas 1, 2 y 3								
(réplica 1)	0,001	0,536	0,197	0,077	0,177	n.a.	320	107,4
(réplica 2)	0,002	0,433	0,195	0,056	0,149	n.a.	170	94,6
<b>Blanco de C102</b>	<b>0,001</b>	<b>0,593</b>	<b>0,116</b>	<b>0,045</b>	<b>0,171</b>	<b>n.a.</b>	<b>80</b>	<b>82</b>
Columna C102								
(réplica 1)	0,002	0,123	0,430	0,052	0,103	0,13	20	69,9
(réplica 2)	0,003	0,336	0,313	0,050	0,142	0,15	80	88,3
<b>Blanco de Despacho</b>	<b>0,002</b>	<b>0,635</b>	<b>0,132</b>	<b>0,052</b>	<b>0,192</b>	<b>0,01</b>	<b>260</b>	<b>14</b>

Cabe agregar que de obtenerse resultados favorables, un estudio de factibilidad debe realizarse para justificar un eventual cambio de tecnología.

### **3.5 MEDICIÓN DE ESTERIL-GLUCÓSIDOS.**

Los resultados obtenidos tras realizar la medición de los SG mostraron un contenido de 115 y 11 ppm para la muestra de planta y la tratada con las RII, respectivamente. Sin embargo hay que tener en cuenta que la muestra tomada de la planta corresponde a un punto de muestreo que no incluye la ayuda filtrante (la cual adsorbe parcialmente los SG), mientras que la muestra tratada con las resinas si lo hace, lo que explica la marcada diferencia entre los resultados.

## **4. PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS**

### **4.1 TRATAMIENTO ENZIMÁTICO.**

Teniendo en cuenta que el tratamiento con las RII indicó que la mala filtrabilidad del biodiesel de palma depende prioritariamente del contenido de SG, se propuso comprobar dicha hipótesis mediante un tratamiento enzimático, aprovechando la colaboración prestada por la empresa aliada. Por consiguiente, ambas muestras se mezclaron con esta enzima, capaz de hidrolizar los SG (las mismas con las cuales se realizó la medición de SG), de tal forma que los productos de dicha reacción no afectaran la filtrabilidad del biodiesel [21].

Al realizar dicho procedimiento, y la medición respectiva de SG, las muestras de 0,15 y 0,55% p/p MG reportaron niveles de 0,3 y 5,5 ppm, respectivamente. Con estos niveles tan bajos era de esperar que se obtuvieran valores satisfactorios de CSFT. Por el contrario, al filtrar las muestras aun no pasaban la prueba ASTM D7501; según la literatura [4], basta con tener muestras con niveles inferiores a 37 ppm de SG y 0,37% p/p de MG para que el biodiesel de palma posea una buena filtrabilidad, pero ni la muestra de 11 ppm ni aquella de 0,3 ppm de SG tuvieron una buena filtrabilidad, lo cual indica que además de los SG, existen otros componentes minoritarios presentes en el aceite vegetal que afectan a la filtrabilidad del biodiesel.

### **4.2 TRATAMIENTO CON TIERRAS DE BLANQUEO NEUTRAS (TBN).**

Considerando esta nueva evidencia, se planteó una alternativa reportada en la literatura por su capacidad de mejorar la filtrabilidad del biodiesel de palma, al mismo tiempo que proporciona alta aplicabilidad a escala industrial, alta selectividad y bajo costo, que consiste en la utilización de adsorbentes con el fin retirar los componentes minoritarios causantes de esta problemática [3]. En ella se encuentra que utilizando tierras de blanqueo neutras (TBN) a 25°C, con 5% p/p de adsorbente,

en contacto durante 2 horas, se obtienen CSFT acordes con la norma, mientras que a 40°C (la temperatura ambiente de la planta) no se logra el mismo resultado. Análogamente, se describe que empleando tierras de blanqueo ácidas se logran resultados satisfactorios a cualquier temperatura entre los 25-110°C [1].

Debido a su disponibilidad en la refinería de la planta, utilizadas para blanquear el aceite crudo de palma, y teniendo en cuenta que las tierras de blanqueo ácidas resultan muy costosas para la industria, se eligieron las tierras de blanqueo neutras como adsorbente. En vista de que trabajar a 25°C requiere de sistemas de enfriamiento, lo cual se traduce en costos para la industria, al igual que utilizar 5% p/p de adsorbente, se decidió estudiar su capacidad para mejorar la filtrabilidad del biodiesel en un rango de temperaturas entre los 25-40°C, utilizando concentraciones de adsorbente entre los 2-4% p/p, pues mediante pruebas preliminares se demostró que 1% p/p no era suficiente.

Para ello se realizó un diseño experimental 3<sup>3</sup> con la ayuda de los analistas del laboratorio de la empresa, en los cuales se tuvieron en cuenta la temperatura, la concentración del adsorbente y el tiempo de residencia como los factores a estudiar, y cuyos resultados se muestran en la tabla 4.

En ella se puede comprobar que a 25°C (las filas resaltadas) las TBN son efectivas para obtener CSFT en concordancia con la norma, e incluso se puede disminuir la cantidad de adsorbente hasta los 2% p/p. También se observa que es posible disminuir el tiempo de residencia hasta los 15 minutos, sin la necesidad de utilizar más adsorbente. Por el contrario, cuando la temperatura se incrementa por encima de los 25°C las TBN fracasan en cumplir este objetivo.

Tabla 4. Resultados de las pruebas con las TBN.

EXPERIMENTOS			CSFT	
Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Concentración [%p/p]	Tiempo [s]	Volumen [ml]
25	15	2	<b>97</b>	300
25	15	3	<b>120</b>	300
25	15	4	<b>130</b>	300
25	30	2	<b>172</b>	300
25	30	3	<b>78</b>	300
25	30	4	<b>124</b>	300
25	45	2	<b>90</b>	300
25	45	3	<b>107</b>	300
25	45	4	<b>86</b>	300
30	15	2	720	100
30	15	3	720	180
30	15	4	720	150
30	30	2	500	300
30	30	3	720	142
30	30	4	720	206
30	45	2	720	208
30	45	3	720	208
30	45	4	720	156
35	15	2	720	80
35	15	3	720	102
35	15	4	189	300
35	30	2	597	300
35	30	3	104	300
35	30	4	685	300
35	45	2	720	114
35	45	3	720	120
35	45	4	74	300

Por otro lado, llama la atención la apariencia de las muestras tratadas con las TBN. Como se puede observar en la figura 10, estas muestras presentan una apariencia más clara y brillante que aquellas tratadas con las RII. Diversos análisis cromatográficos realizados por la empresa demostraron que dichos tratamientos no afectaban considerablemente los niveles de glicerina libre y total (especialmente MG y DG), razón por la cual este cambio de color puede deberse a la ausencia de pigmentos derivados del aceite vegetal, como la clorofila, los  $\beta$ -carotenos y los  $\alpha$ -tocoferoles [29], lo que apoya la hipótesis planteada anteriormente, sobre la

posibilidad de que existan otros componentes minoritarios que estén afectando la filtrabilidad del biodiesel de palma.

Además de estos pigmentos, existen también algunos glucolípidos (aparte de los SG) y esteroides en el biodiesel, aunque estos últimos se consideran solubles en el biodiesel y por tanto no se precipitan [21]. Considerando que tanto los carotenos como los tocoferoles son antioxidantes naturales, una disminución en la estabilidad oxidativa luego de realizar este tratamiento podría servir como indicativo que alguna de estas sustancias fue removida. Si bien esta medición no fue realizada durante esta investigación, en la literatura se reporta una disminución de este parámetro luego de aplicar las TBN [1]. Por consiguiente, se recomienda continuar con este estudio mediante la verificación de esta hipótesis, utilizando como uno de los indicadores el índice de estabilidad oxidativa.

*Figura 80.- (a) Apariencia de la muestra tratada con la RII. (b) Apariencia de la muestra tratada con la TBN.*



## 5. CONCLUSIONES

Las RII representan una alternativa efectiva para reducir hasta en un 79% el contenido de MG, llevándolos a valores inferiores de 0,20% p/p (límite establecido por las diferentes normas internacionales). Además, también reducen el contenido de agua en un 84% aproximadamente, y permiten trabajar a las condiciones ambientales de las empresas productoras de biodiesel de palma colombianas, lo cual evita el consumo de servicios industriales asociados con calentamientos o enfriamientos. Sin embargo, éstas no permiten obtener valores de CSFT que satisfagan la norma internacional ASTM D6751, y requerirían de al menos otro sistema de purificación para cumplir con todos los requisitos de la norma EN 14214, debido a un incremento en el contenido de DG.

Análogamente, puede ser posible plantear la utilización de las RII como alternativa para eliminar los lavados de agua, debido a que los niveles de contaminación total que reportan no difieren demasiado de los obtenidos con este método tradicional. No obstante, debe verificarse que en las etapas de filtrado posteriores se satisfagan los estándares de calidad establecidos.

Por otro lado, reducir independientemente los niveles de MG y SG no garantiza la obtención de CSFT favorables, lo que lleva a suponer que existen otros componentes minoritarios que afectan la filtrabilidad del biodiesel de palma. En todo caso, es posible utilizar las TBN para obtener valores admisibles de CSFT, ya que éstas si permiten alcanzar este objetivo utilizando un mínimo de 2% p/p de adsorbente, pero demandan que la operación sea a 25°C. Aun así, esto puede resultar atractivo para las industrias productoras del aceite de palma, puesto que las TBN también se emplean en su proceso productivo, reduciendo los costos operacionales, especialmente aquellos relacionados con sus materias primas.

## 6. RECOMENDACIONES

Considerando la evidencia presentada, que apunta a que los MG y SG no son los únicos componentes minoritarios que afectan la filtrabilidad del biodiesel de palma, se propone continuar con los estudios en pro de confirmar dicha hipótesis. Como primera alternativa se plantea realizar tratamientos con adsorbentes, como las TBN, y verificar el índice de estabilidad oxidativa.

De la misma forma, la caracterización de las especies adsorbidas por estos adsorbentes también permitiría determinar qué otros componentes minoritarios son causantes de esta problemática, de tal forma que sea posible establecer otras metodologías para obtener valores de CSFT que satisfagan las diferentes normas internacionales.

Por otra parte, si bien solo se necesita una concentración del 2% p/p de TBN para mejorar la filtrabilidad del biodiesel de palma, teniendo en cuenta su introducción en las industrias colombianas, es necesario realizar estudios en los cuales se determine el grado de reutilización de las mismas, de tal manera que se pueda disminuir su consumo, y por tanto, su costo operacional.

Análogamente, se incita a continuar los estudios para determinar qué sistema de purificación se requiere para trabajar conjuntamente con las RII, de tal forma que sea viable su implementación en las industrias colombianas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PLATA, Vladimir, et al. Improvement of palm oil biodiesel filterability by adsorption methods. In: Journal of the American Oil Chemists' Society. Abril, 2015. Vol. 92, No. 6, p. 893-903.
- [2] BERRIOS, M and SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. In: Chemical engineering journal. 2008. No.144, p. 459-465.
- [3] NA-RANONG, Duangkamol; LAUNGTHALEONGPONG, Pattarin and KHAMBUNG, Suttirat. Removal of steryl glucosides in palm oil biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth. In: Fuel. 2015. No. 143, p. 229-235.
- [4] PLATA, Vladimir; MARADEI-GAUTHIER, Paola and KAFAROV, Viatcheslav. Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. In: Fuel. 2015. No. 144, p. 130-136.
- [5] AVELLANEDA VARGAS, Fredy Augusto. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis doctoral. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departamento de ingeniería química, 2010. 244 p.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. Method D6751-15a. In: Annual book of ASTM standards. ASTM International: West Conshohocken (PA); 2015.
- [7] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones. NTC 5444. Bogotá D.C.: El Instituto, 2006. 15 p.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock

by Cold Soak Filtration Test (CSFT). Method D7501–12. In: Annual book of ASTM standards. ASTM International: West Conshohocken (PA); 2012.

**[9]** SCHNIMITT FACCINI, C, et al. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. In: Journal of the Brazilian Chemical Society. Marzo 2011. Vol. 22, No. 3, p. 50-53.

**[10]** STOJKOVIC, Ivan J., et al. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2014. No. 32, p. 1-15.

**[11]** MANUALE, Debora L., et al. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. In: Chemical engineering journal. 2014. No. 256, p. 372-379.

**[12]** OLEOFLORES S.A.S. Grupo empresarial Oleoflores [diapositivas]. Agustín Codazzi, Colombia. 2014. 23 p.

**[13]** FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Mitos y realidades de los biocombustibles en Colombia. [Diapositivas]. Bogotá D.C., Colombia. 2011. 26 p.

**[14]** MUNA DAUD, Nurull, et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. In: Process safety and environmental protection. 2015. No. 94, p. 487-508.

**[15]** ABBASZAADEH, Ahmad, et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. In: Energy conversion and management. 2012. No. 63, p. 138-148.

**[16]** ARANSIOLA E.F., et al. A review of current technology for biodiesel production: State of art. In: Biomass and bioenergy. 2014. No. 61, p. 276-297.

**[17]** LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuera en la obtención de biodiesel. Trabajo de grado Ingeniero

Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería y agricultura. Ingeniería química, 2003. 129 p.

**[18]** BORUGADDA, Venu Babu and GOUD, Vaibhav V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2012. No. 16, p. 4763-4784.

**[19]** SINCERO, Gregoria A. and SINCERO, Arcadio P. Chapter 16. Ion exchange. In: Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater. Londres: G. A. Sincero, 2003. p. 719-738.

**[20]** PERRY, Robert H. and GREEN, Don W. Section 16: Adsorption and ion exchange. In: Perry's chemical engineers' handbook. 7th Ed, USA: McGraw-Hill, 1999. p. 1497-1562.

**[21]** AGUIRRE, Andrés, et al. A fluorometric enzymatic assay for quantification of steryl glucosides in biodiesel. In: Journal of the American Oil Chemists' Society. Diciembre, 2014. Vol. 92, No. 1, p. 47-53.

**[22]** COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución No. 182142 (27, diciembre, 2007). Por el cual se expiden normas para el registro de productores y/o importadores de biocombustibles para uso en motores diésel y se establecen otras disposiciones en relación con su mezcla con el ACPM del origen fósil. Bogotá, D.C.: El ministerio, 2007. 17p.

**[23]** THE DOW CHEMICAL COMPANY. Amberlite™ BD10DRY. [Product data sheet]. The Dow Chemical Company©, 2010. 1 p.

**[24]** THE DOW CHEMICAL COMPANY. Amberlite BD10DRY™. [Brochure]. The Dow Chemical Company©, 2010. 4 p.

**[25]** ROHM AND HAAS COMPANY. Amberlite™ BD10DRY™. [Biodiesel users guide]. Philadelphia, U.S.A.: Rohm and Haas Company©, 2008. 6 p.

**[26]** THE DOW CHEMICAL COMPANY. Ambersep™ BD19 oil purification technology. [Lab evaluation guidelines]. The Dow Chemical Company©, 2010. 4 p.

**[27]** GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Roman. Análisis y diseño de experimentos. 2da Ed. México: McGraw-Hill interamericana; 1994.

**[28]** MONTGOMERY, Douglas C. Design and analysis of experiments. 5th Ed. USA: John Wiley & sons, Inc.; 1997.

**[29]** ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2014. No. 32, p. 446-471.

## BIBLIOGRAFÍA

ABBASZAADEH, Ahmad, et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. In: Energy conversion and management. 2012. No. 63, p. 138-148.

AGUIRRE, Andrés, et al. A fluorometric enzymatic assay for quantification of steryl glucosides in biodiesel. In: Journal of the American Oil Chemists' Society. Diciembre, 2014. Vol. 92, No. 1, p. 47-53.

ARANSIOLA E.F., et al. A review of current technology for biodiesel production: State of art. In: Biomass and bioenergy. 2014. No. 61, p. 276-297.

AVELLANEDA VARGAS, Fredy Augusto. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis doctoral. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departamento de ingeniería química, 2010. 244 p.

BERRIOS, M and SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. In: Chemical engineering journal. 2008. No.144, p. 459-465.

BORUGADDA, Venu Babu and GOUD, Vaibhav V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2012. No. 16, p. 4763-4784.

GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Roman. Análisis y diseño de experimentos. 2da Ed. México: McGraw-Hill interamericana; 1994.

ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2014. No. 32, p. 446-471.

LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuera en la obtención de biodiesel. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería y agricultura. Ingeniería química, 2003. 129 p.

MANUALE, Debora L., et al. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. In: Chemical engineering journal. 2014. No. 256, p. 372-379.

MONTGOMERY, Douglas C. Design and analysis of experiments. 5th Ed. USA: John Wiley & sons, Inc.; 1997.

MUNA DAUD, Nurull, et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. In: Process safety and environmental protection. 2015. No. 94, p. 487-508.

NA-RANONG, Duangkamol; LAUNGTHALEONGPONG, Pattarin and KHAMBUNG, Suttirat. Removal of steryl glucosides in palm oil biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth. In: Fuel. 2015. No. 143, p. 229-235.

PLATA, Vladimir, et al. Improvement of palm oil biodiesel filterability by adsorption methods. In: Journal of the American Oil Chemists' Society. Abril, 2015. Vol. 92, No. 6, p. 893-903.

PLATA, Vladimir; MARADEI-GAUTHIER, Paola and KAFAROV, Viatcheslav. Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. In: Fuel. 2015. No. 144, p. 130-136.

PERRY, Robert H. and GREEN, Don W. Section 16: Adsorption and ion exchange. In: Perry's chemical engineers' handbook. 7th Ed, USA: McGraw-Hill, 1999. p. 1497-1562.

ROHM AND HAAS COMPANY. Amberlite™ BD10DRY™. [Biodiesel users guide]. Philadelphia, U.S.A.: Rohm and Haas Company©, 2008. 6 p.

STOJKOVIC, Ivan J., et al. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. In: Renewable and sustainable energy reviews. 2014. No. 32, p. 1-15.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. Amberlite™ BD10DRY. [Product data sheet]. The Dow Chemical Company©, 2010. 1 p.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. Amberlite BD10DRY™. [Brochure]. The Dow Chemical Company©, 2010. 4 p.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. Ambersep™ BD19 oil purification technology. [Lab evaluation guidelines]. The Dow Chemical Company©, 2010. 4 p.

## ANEXOS

### ANEXO A. ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA EL BIODIESEL DE PALMA.

Tabla A1. Estándares de calidad para el biodiesel según la norma europea EN 14214.

PROPIEDAD	UNIDADES	LÍMITES	MÉTODO DE ENSAYO
Contenido de FAME	% m/m	96,5 mín.	EN 14103
Densidad (a 15°C)	Kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 3675
Viscosidad (a 40°C)	mm <sup>2</sup> /s	3,50-5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120 mín.	EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	10,0 máx.	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Residuo carbonoso Conradson	% m/m	0,30 máx.	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51 mín.	EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% m/m	0,02 máx.	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	500 máx.	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	24,0 máx.	EN 12662

Tabla A1. (Continuación)

PROPIEDAD	UNIDADES	LÍMITES	MÉTODO DE ENSAYO
Corrosión a la lámina de Cu	-	Clase 1 máx.	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	h (110°C)	6,00 mín.	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	0,50 máx.	EN 14104
Número de Yodo	g I <sub>2</sub> /100 g	120 máx.	EN 14111
Metil Linoleato	% m/m	12,0 máx.	EN 14103
Metilésteres poliinsaturados	% m/m	1,00 máx.	EN 14103
Contenido de metanol	% m/m	0,20	EN 14110
Contenido de monoglicéridos	% m/m	0,80 máx.	EN 14105
Contenido de diglicéridos	% m/m	0,20 máx.	EN 14105
Contenido de triglicéridos	% m/m	0,20 máx.	EN 14105
Glicerina libre	% m/m	0,02 máx.	EN 14105 EN 14106
Glicerina total	% m/m	0,25 máx.	EN 14105
Grupo I metales (Na + K)	mg/kg	5,00 máx.	EN 14108 EN 14109

Tabla A1. (Continuación)

PROPIEDAD	UNIDADES	LÍMITES	MÉTODO DE ENSAYO
Grupo II metales (Ca + Mg)	mg/kg	5,00 máx.	EN 14538
Contenido de Fósforo	mg/kg	10,0 máx.	EN 14107
POFF	°C	Según época y país.	EN 116

Tabla A2. Estándares de calidad para el biodiesel según la norma norteamericana ASTM D6751-15a.

PROPERTY	UNIT	LIMITS	TEST METHOD
Calcium and Magnesium, combined	ppm ( $\mu\text{g/g}$ )	5 max.	EN 14538
Flash Point	$^{\circ}\text{C}$	93 min.	ASTM D93
Alcohol control (One of the following must be met):			
Methanol content	% vol.	0,2 max.	EN 14110
Flash Point	$^{\circ}\text{C}$	130 min.	ASTM D93
Water & Sediment	% vol.	0,05 max.	ASTM D2709
Kinematic viscosity ( $40^{\circ}\text{C}$ )	$\text{mm}^2/\text{s}$	1,9-6,0	ASTM D445
Sulfated Ash	% mass	0,02 max.	ASTM D874
Sulfur:			
S 15 Grade	% mass (ppm)	0,0015 (15) max.	ASTM D5453
S 500 Grade	% mass (ppm)	0,05 (500) max.	
Copper strip corrosion	-	No. 3 max.	ASTM D130
Cetane	-	47 min.	ASTM D613
Cloud Point	$^{\circ}\text{C}$	Report	ASTM D2500
Carbon residue	% mass	0,05 max.	ASTM D4530
Acid number	mg KOH/g	0,5 max.	ASTM D664
Free glycerin	% mass	0,02 max.	ASTM D6584
Total glycerin	% mass	0,24 max.	ASTM D6584
Phosphorus content	% mass	0,001 max.	ASTM D4951
Distillation Temperature, T90 AET <sup>1</sup>	$^{\circ}\text{C}$	360 max.	ASTM D1160
Sodium & Potassium, combined	ppm ( $\mu\text{g/g}$ )	5 max.	EN 14538

Tabla A2. (Continuación)

PROPERTY	UNIT	LIMITS	TEST METHOD
Oxidation Stability	h	3 min.	EN 14112
Cold soak filterability: For use in T<-12°C For use in T>-12°C	s	200 max. 360 max.	ASTM D7501
Monoglyceride content	% mass	0,40 max.	ASTM D6584

<sup>1</sup>Atmosferic equivalent temperature, 90% recovered.

## ANEXO B. CARACTERÍSTICAS DEL BIODIESEL REQUERIDAS PARA SU DESPACHO.

*Tabla B1. Pruebas abreviadas para el despacho de biodiesel según la resolución 182142 de 2007.*

PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIÓN	MÉTODO(S) DE ENSAYO
Densidad a 15 °C	Kg/m <sup>3</sup>	860 – 900	ASTM D 4052 ISO 3675
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E 203 ISO 12937
Número ácido	mg de KOH/g	0,5 máximo	ASTM D 664 EN 1404
Punto de fluidez	°C	Reportar (4)	ASTM D 97
Glicerina libre y total	% en masa	0,02/0,25	ASTM D 6584 ISO 14105 ISO 14106
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0,2 máximo	ISO 14110
Contenido de éster	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103
Viscosidad (cinemática)	mm <sup>2</sup> /s	1,9 – 6,0	ASTM D 445
Destilación (PFE)	°C	360 máximo	ASTM D86 ISO 3405
Contaminación total	mg/kg	24 máximo	EN 12662
Índice de Yodo	g de Yodo/100g	120 máximo	EN 14111

## **ANEXO C. ESPECIFICACIONES DEL PROVEEDOR PARA LA UTILIZACIÓN DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Además del biodiesel, la otra materia prima fundamental en el estudio realizado fueron las resinas de intercambio iónico que se escogieron como adsorbentes para la purificación del biodiesel en seco. Para ello, se contó con una mezcla de varias resinas proporcionadas por The Dow Chemical Company<sup>®</sup>. Una breve descripción sobre estas resinas se presenta a continuación:

### ***Amberlite BD10DRY***

Es una resina sulfónica ácida diseñada especialmente para la remoción de glicerol, sales, trazas de catalizador y el material particulado presente en el biodiesel de palma. No requiere ningún pretratamiento para su aplicación. Puede operarse hasta un máximo de 100°C, y se recomienda utilizar en una columna de lecho fijo, con espesor de lecho mínimo de 60 cm. Permite un flujo de biodiesel desde 1 a 5 BVH, con una limitante caída de presión en el lecho de 1 bar [16,17].

### ***Ambersep BD19DRY***

Esta resina se emplea para eliminar las impurezas indeseadas que se encuentren en el biodiesel, y resulta viable sin importar el origen o materia prima utilizada para producir el biodiesel [17]. Se recomienda operar la columna en condiciones normales a 60°C o más, para mantener una caída de presión aproximada de 10 psi [18]. Es más porosa, y ofrece mejor remoción de contaminantes que la Amberlite BD10DRY [16].

### ***Amberlyst BD20.***

Esta resina se utiliza junto con la resina Ambrsep BD19DRY, prolongando su periodo de vida útil, aunque se emplea principalmente para esterificar los ácidos grasos libres presentes en el biodiesel [19].

### **RECOMENDACIONES DE USO**

Se recomienda utilizar por cada libra (o Kg) de resina en el lecho, entre 900 y 1600 libras (o Kg) de biodiesel, precisando la regeneración del lecho, generalmente, entre cada 4 u 8 semanas, aunque esto depende principalmente del nivel de impurezas que presente el biodiesel. Además, para la implementación de estas resinas en un proceso de producción en continuo, se aconseja usar dos columnas en serie con configuración “lead & lag”, como precaución para cuando sea necesario realizar el mantenimiento a la torre y/o cambiar el lecho, para operar sin la necesidad de detener la producción [17,19].

También se recomienda que al momento de realizar la carga del lecho, se llene primero un cuarto de la columna para garantizar la uniformidad del lecho y evitar la formación de canales. Así mismo, el lecho no debe superar un tercio del volumen de la columna, debido a que ésta tiende a expandirse durante la regeneración con metanol, aumentando su volumen hasta tres veces, causando fallas en la columna. De igual manera, durante su ciclo de vida útil, ocurrirán expansiones debido a la adsorción de glicerol, agua, y las demás impurezas, razón por la cual se exhorta usar la resina en una operación libre de agua, y permitir suficiente espacio de vacío dentro de la columna, de tal manera que al menos se tengan 50 cm de espacio de cabeza cuando la resina esté en su estado de máxima expansión (considerar éste como 3 veces su volumen inicial) [19].

Análogamente, al momento de activar y realizar la carga, es necesario pesar la cantidad requerida de resinas y adicionarle el doble de su masa de metanol. A continuación debe permitirse la expansión de la resina durante toda una noche.

Luego se debe adicionar a la columna un tercio de su volumen de metanol, e ir agregando las resinas activadas lentamente mediante un embudo, agitando con un tubo delgado para remover el aire presente. Llegado a este punto se debe mantener siempre el nivel de metanol por encima de las resinas empacadas, removiendo el exceso del mismo sólo al terminar todo el procedimiento. Por último, se procede a realizar el cambio de fluido, bombeando un equivalente de 5 veces el volumen del lecho para remover el metanol [18].

La regeneración del lecho depende de la contaminación del biodiesel, el flujo, y la cantidad de resina que haya en la columna. Por lo general, cuando la resina se esté saturando se comenzará a detectar una disminución en los cationes transferidos al biodiesel que sale de la columna. Sin embargo, se recomienda utilizar un indicador para controlar la acción de la resina, aplicando las diferentes normas industriales estandarizadas [19].

## ANEXO D. CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA COLUMNA DE ADSORCIÓN A ESCALA PILOTO.

Según las especificaciones del proveedor (Anexo C), The Dow Chemical Company ©, las resinas de intercambio iónico seleccionadas para trabajar como adsorbente deben utilizarse en una columna de lecho fijo [17,18]. Para ello, fue necesario consultar las especificaciones de los mismos y tener en cuenta los aspectos básicos de diseño para estos equipos.

En cuanto a las indicaciones del proveedor, se recomendaba trabajar con un lecho que tuviera una altura mínima de 60 cm, permitiendo la existencia de un espacio de cabeza de al menos 50 cm cuando la resina estuviera en su estado de máxima expansión, la cual se reporta que puede ser variable según el fluido con el que tenga contacto [18,16]. Cabe agregar que dichas condiciones son las utilizadas generalmente en cualquier proceso que utilice resinas de intercambio iónicas ácidas fuertes, como es el caso del adsorbente escogido [24], esto con el fin de compensar el ensanchamiento que sufrirá el adsorbente.

En la Tabla D1 se reportan los porcentajes de expansión de la resina Amberlite BD10™ para los principales fluidos con los que puede tener contacto durante la operación. Del mismo modo, también se recomienda trabajar con una malla de por lo menos 80 mesh (0,18 mm) para el soporte del lecho [18].

*Tabla D1. Porcentajes de expansión del adsorbente.*

FLUIDO	% EXPANSIÓN
<b>Biodiesel</b>	6 – 15% (Dependiendo del biodiesel)
<b>Metanol</b>	130%
<b>Agua</b>	150%

*Tomado de The Dow Chemical Company (2010).  
AMBERLITE™ BD10DRY. Product data sheet.*

En cuanto a las dimensiones de la misma, se trabajó con una columna previamente utilizada en la empresa para la realización de otras pruebas con otros adsorbentes. Ésta tenía 2 pulgadas de diámetro interno, y 220 cm de altura, razón por la cual solo era necesario la ubicación apropiada del lecho en el adsorbedor, y la definición de la altura o profundidad del mismo. Otras modificaciones menores se efectuaron, pensando en el momento de la carga del lecho.

Como puede observarse en la Tabla D1, se espera que las resinas se expandan un 130% de su volumen inicial, lo que debería tenerse en cuenta a la hora de definir la profundidad del lecho. No obstante, al probar dicho ensanchamiento en el laboratorio, se observó que en contacto con el metanol, el adsorbente solo se ensanchó aproximadamente un 60% de su volumen, por lo cual se definió una altura de lecho seco de 100 cm, lo cual cumple con la recomendación del espacio de cabeza al dejar 60 cm para su expansión, junto con 50 cm por encima de éste.

En cuanto al flujo de biodiesel que se pondrá en contacto con el lecho adsorbente, se recomienda utilizar de 1 a 5 BVH [17, 18]. Siendo el volumen del lecho original de 2026,83 mL, se puede operar la columna con flujos volumétricos desde 2,03 L/h hasta 10,15 L/h aproximadamente; teniendo en cuenta este rango se establecerán los valores para el diseño experimental. Por último, se trabajará con un flujo de biodiesel ascendente, lo cual no entra en conflicto con las indicaciones del proveedor ya que permite flujos tanto ascendentes como descendentes [18], y el flujo de metanol para la regeneración se trabajará de arriba hacia abajo.

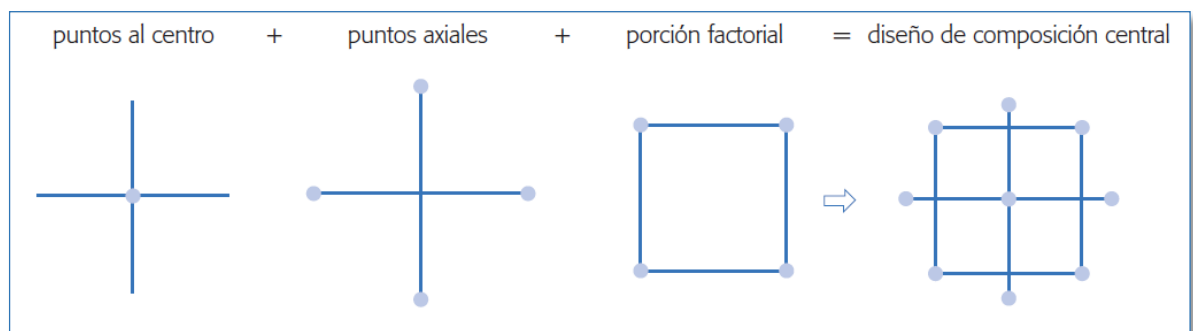
## ANEXO E. DISEÑO CENTRAL COMPUESTO.

El diseño central compuesto es un diseño de segundo orden que permite estimar los efectos de curvatura pura, y no requiere de muchas pruebas para obtener un modelo matemático que permita realizar muy buenas predicciones. Más aún, es un modelo flexible, lo que quiere decir que se puede construir a partir de diseños más sencillos, constituyéndolo como un diseño de experimentos económicamente viable [27]. El diseño central compuesto (DCC) consta de tres partes fundamentales [27]:

- Un diseño factorial a dos niveles con solo una réplica.
- $N_0$  réplicas al punto central (mínimo una).
- Dos puntos axiales sobre cada eje.

La forma como se acoplan estas tres partes, para un diseño con dos factores, se muestran en la figura E1.

*Figura E1. Acople de las partes en un DCC.*



En lo que concierne al número de experimentos a realizar, éste se determina mediante la siguiente ecuación [28]:

$$N = 2^k + 2k + N_0$$

Donde  $N$  es la cantidad de experimentos que se deben ejecutar y  $k$  es el número de factores del diseño. Para determinar la distancia de los puntos axiales al punto central y la cantidad de veces que se replicará éste, debe pensarse en las características deseadas para el modelo matemático, especialmente la rotabilidad y la precisión uniforme [27, 28].

La rotabilidad se relaciona con la calidad de la predicción, garantizando un comportamiento análogo sin importar la dirección. De esta manera, la exactitud solo es función de la distancia de la predicción, razón por la cual se ajusta la distancia de los puntos axiales al punto central. Así, para que un diseño sea rotable se sigue la siguiente restricción [28]:

$$\alpha = F^{1/4} ; F = 2^k$$

Donde  $\alpha$  es la distancia de los puntos axiales al punto central. Por otra parte, la precisión uniforme hace referencia a cuando se hace constante la varianza del modelo matemático, debido a que no fue posible escoger un modelo ortogonal (debido a que se incrementa el número de experimentos). Esta se ajusta modificando la cantidad de réplicas al punto central, siguiendo la siguiente ecuación [27]:

$$N_0 = \lambda_4(\sqrt{F} + 2)^2 - F - 2k$$

Donde  $\lambda_4$  es una constante que depende el número de factores  $k$ .

En definitiva, la totalidad de los experimentos se compone de la porción factorial, que incluye los niveles alto y bajo para los factores escogidos, las  $N_0$  réplicas del punto central, y los puntos axiales, cuyos valores se determinan de la siguiente manera [4]:

$$\pm\alpha = \frac{X_i - X_0}{X} ; X = \frac{(+)-(-)}{2} ; X_0 = \frac{(+)+(-)}{2}$$

Donde  $X_i$  es el valor del punto axial, para el valor de  $\alpha$  especificado, y (+) y (-) son los niveles alto y bajo de la porción factorial, respectivamente.

En vista de que para el proyecto en cuestión solo se trabajarán dos factores, solo serán necesarias 5 réplicas al punto central, para un total de 13 experimentos por diseño. Los niveles para los factores y las 13 pruebas se evidencian en las tablas E1 y E2, respectivamente. Cabe mencionar que para este caso,  $\alpha = 1,4142$  y  $\lambda_4 = 0,7844$ .

*Tabla E1. Niveles del diseño experimental (DCC).*

	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
T [°C]	41	45	55	65	69
Q [BVH]	0,8	1	1,5	2	2,2

Finalmente, las variables de respuesta que se evaluarán son el CSFT, contenido de FAME, contenido de metanol, contenido de glicerina libre y total, y el contenido de humedad. Éstas variables se escogieron teniendo en cuenta los objetivos propuestos y las capacidades de la empresa.

Tabla E2. Tratamientos del diseño experimental.

TRATAMIENTO	TEMPERATURA [°C]	CAUDAL [BVH]	
1	45	1	<b>PORCIÓN FACTORIAL</b>
2	65	1	
3	45	2	
4	65	2	
5	41	1,5	<b>PORCIÓN AXIAL</b>
6	69	1,5	
7	55	0,8	
8	55	2,2	
9	55	1,5	<b>RÉPLICAS DEL PUNTO CENTRAL</b>
10	55	1,5	
11	55	1,5	
12	55	1,5	
13	55	1,5	