

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral**

**para la obtención del Grado Académico de:**

***DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA***

**En el campo de: Biocombustibles**

***OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS***

**Autora:**

**Ing. Debora Laura Manuale**

**Director: Dr. Juan Carlos Yori**

**Codirector: Dr. Carlos Román Vera**

**2011**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,  
para la obtención del Grado Académico de:  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**  
En el campo de: Biocombustibles

***OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN CONDICIONES  
SUPERCRÍTICAS***

Tesis desarrollada en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
(INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química (UNL) – CONICET

Autora:

Ing. Debora Laura Manuale

Director: Dr. Juan Carlos Yori

Codirector: Dr. Carlos Román Vera

Jurados:

Dr. Carlos Eugenio Boschetti

Dr. Enrique Eduardo Tarifa

Dr. Sergio Rubén de Miguel

**2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en Santa Fe, Argentina, bajo la dirección del Dr. Juan Carlos Yori, a quien deseo expresar mi más sincera gratitud por su constante apoyo, atención, guía y ayuda a lo largo de la realización de este trabajo. No solo quiero agradecer su formación científica si no además personal.*

*Quiero expresar mi sincera gratitud a mi codirector, Dr. Carlos Román Vera, quien me ha ayudado y apoyado mucho en la realización de este trabajo. Le agradezco su enriquecedor trato científico y personal.*

*Quiero agradecer al Dr. Gerardo Carlos Torres por su aporte, apoyo y generosidad, como además su enriquecedor trato científico y personal.*

*Agradezco a la Universidad Nacional del Litoral, a la Facultad de Ingeniería Química y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, las facilidades que me han brindado para la presentación de esta Tesis Doctoral.*

*Quiero expresar mi reconocimiento a todos mis compañeros de trabajo de INCAPE los cuales a diario me brindan su afecto y generosidad. Agradezco a Vanina, Viviana, Amparo, Ana, Silvana, Carlos, Mariana, Miguel, Guillermo, Cristina, Luís y Daniel, tanto la ayuda prestada, como los buenos momentos vividos durante estos años.*

*Agradezco a mi familia, Nora y Mario, Carlos y Martino, la contención, la comprensión y el amor que me brindan.*

*Y a todas las personas que, de alguna manera han colaborado para hacer posible este trabajo de Tesis.*

## Estructura de la Tesis Doctoral

Al objeto de facilitar la lectura y comprensión de la presente memoria de Tesis Doctoral, parece apropiado comenzar este manuscrito con una descripción breve de la distribución y contenido de la misma.

En cuanto a la *distribución*, hay que decir que esta memoria comienza con una serie de apéndices, necesarios para un mejor manejo de la misma que incluye: índice general de contenidos, lista de acrónimos, anglicismos técnicos y símbolos, índice de tablas e índice de figuras. Continúa con un resumen en el que se pretende dar una idea muy general del contenido de la Tesis Doctoral, al objeto de introducir al lector en el trabajo realizado, de una manera fácil y directa. El presente manuscrito está constituido por siete capítulos independientes. Cada uno de ellos posee, a su vez, un pequeño índice al comienzo de cada sección que detalla los apartados que componen los mismos. Finalmente se incluye un listado de las referencias bibliográficas citadas en la Tesis, recogidas de forma individualizada para cada capítulo.

En cuanto al *contenido*, el primer capítulo trata de una **introducción**. En ella se expone la importancia del tema de investigación, y de alguna manera el planteamiento del problema que se pretende resolver. El segundo capítulo recoge los **objetivos** marcados y la metodología seguida para alcanzarlos. El tercer capítulo incluye una descriptiva de los equipos de caracterización, reacción y adsorción utilizados, así como el procedimiento experimental

seguido. En él aparecen los **materiales empleados, así como los métodos y las condiciones experimentales** en que se han realizado los diferentes experimentos. Los capítulos cuarto, quinto y sexto constituyen el **núcleo de la Tesis Doctoral** y por tanto se les ha dado una estructura diferenciada. En los tres se ha incluido una introducción específica, que ahora sí pretende ser un estado del arte del tema concreto. El capítulo cuarto está referido al estudio del método supercrítico para obtención de biodiésel, en tanto que los capítulos quinto y sexto se refieren a la mejora de su calidad. Así, en el capítulo quinto se estudia la eliminación del metanol y agua de la fase biodiésel mediante el uso de un separador flash adiabático, para ello se realiza una simulación utilizando el programa HYSYS. En el capítulo sexto se aborda la eliminación de ácidos grasos libres mediante adsorción sobre adsorbentes, resultando la sílica la mejor opción. En el séptimo capítulo se recogen las principales **conclusiones** derivadas del trabajo de investigación desarrollado.

## ÍNDICE GENERAL

	<i>Página</i>
<i>I. Acrónimos</i>	i
<i>II. Índice de Tablas</i>	ii
<i>III. Índices de Figuras</i>	v
<i>Resumen</i>	1

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

<b>1.1. Petróleo: Recurso natural no renovable</b>	6
<b>1.2. Petróleo: problemas ambientales asociados a su producción, transporte y utilización</b>	7
<b>1.3. Políticas para mitigar los problemas ambientales</b>	9
<b>1.4. Combustibles alternativos: Biodiésel</b>	10
<b>1.4.1 Producción de Biodiésel en Argentina y el mundo</b>	11
<b>1.4.2. Características del biodiésel</b>	14
<b>1.4.3. Ventajas y desventajas que presenta el biodiésel</b>	18
1.4.3.1. Ventajas del biodiésel	19
1.4.3.2. Desventajas del biodiésel	22
<b>1.4.4. Normas de calidad que debe cumplir el biodiésel</b>	26
<b>1.4.5 Obtención de biodiésel</b>	32
1.4.5.1. Calidad de la materia prima a utilizar en el proceso	34
1.4.5.2. Procesos de obtención de biodiésel	37

## CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

	<i>Página</i>
<b>2. Objetivos de la Tesis</b>	48

## CAPÍTULO 3: MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

<b>3.1. Preparación y caracterización de reactivos y producto (biodiésel)</b>	55
<b>3.1.1. Reactivos empleados</b>	55
<b>3.1.2. Producción de biodiésel y equipo experimental</b>	57
3.1.2.1. Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas	57
3.1.2.2. Eliminación de metanol residual	59
3.1.2.3. Consumo específico de metanol	62
<b>3.1.3. Métodos de caracterización de biodiésel. Control de         calidad</b>	62
<b>3.1.4. Propiedades de las materias primas y productos</b>	79
<b>3.2. Análisis del metanol recuperado</b>	80
<b>3.3. Purificación de biodiésel mediante eliminación de acidez libre     por adsorción</b>	83
<b>3.3.1. Reactivos y materiales</b>	83
<b>3.3.2. Equipo y procedimiento experimental</b>	86
3.3.2.1. Ensayos preliminares	86
3.3.2.2. Determinación de las isotermas de adsorción de los adsorbentes seleccionados	88
3.3.2.3. Técnicas de caracterización física de materiales adsorbentes	90
3.3.2.4. Ensayos de adsorción	91
<b>3.3.3. Determinación de la capacidad de adsorción</b>	92

## **CAPITULO 4: OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS**

	<i>Página</i>
<b>4.1. Descripción de las tecnologías para la obtención de biodiésel</b>	95
4.1.1. Proceso alcalino homogéneo	95
4.1.2. Proceso ácido homogéneo	98
4.1.3. Proceso homogéneo combinado ácido/base	98
4.1.4. Procesos catalíticos heterogéneos alcalinos y ácidos	99
4.1.5. Procesos catalíticos enzimáticos	100
<b>4.2. Proceso no catalítico con metanol supercrítico</b>	100
4.2.1. Definición de fluido supercrítico	101
4.2.2. Aplicación de los fluidos supercríticos al proceso de transesterificación de grasas y aceites	104
<b>4.3. Ensayos realizados en laboratorio</b>	113
4.3.1. Selección de condiciones operativas para las experiencias de transesterificación	113
4.3.1.1. Curvas de Presión-Temperatura-Composición	115
4.3.2. Experiencias de transesterificación	117
<b>4.4. Estudio termodinámico de las posibles reacciones que ocurren en el reactor de transesterificación</b>	119
<b>4.5. Análisis de los resultados</b>	123
4.5.1. Contenido de glicerol libre y combinado	123
4.5.2. Pérdida de masa en los productos de reacción. Contenido de acidez y agua	126
4.5.3. Búsqueda de productos de descomposición del glicerol	133
<b>4.6. Estudio de propiedades del biodiésel obtenido en condiciones supercríticas</b>	135
4.6.1. Contenido de metilésteres	135
4.6.2. Viscosidad del biodiésel	140
4.6.3. Índice de yodo del biodiésel	141
<b>4.7. Consumo específico de metanol</b>	145
<b>4.8. Conclusiones</b>	147



## **CAPITULO 5: DESARROLLO DE UN PROCESO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

	<i>Página</i>
<b>5.1. Introducción</b>	152
<b>5.2. Simulación del funcionamiento de un evaporador adiabático de metanol no reaccionado</b>	155
5.2.1. Selección de los compuestos químicos	156
5.2.2. Selección del paquete termodinámico	156
5.2.3. Selección de las unidades de operación y condiciones operativas	157
5.2.4. Estimación de las condiciones operativas en la corriente de entrada a la válvula de expansión	159
<b>5.3. Resultados de la simulación del evaporador flash adiabático</b>	160
<b>5.4. Planteo de un esquema de proceso integrado para la producción de biodiésel mediante tecnología supercrítica</b>	168
<b>5.6. Conclusiones</b>	175

## **CAPITULO 6: ELIMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES POR ADSORCIÓN**

<b>6.1. Introducción</b>	180
6.1.1 Fundamentos del proceso de adsorción selectiva	182
6.1.2. Adsorbentes	184
6.1.3. Isotermas de Adsorción	186
<b>6.2. Resultados y discusión</b>	189
6.2.1. Elección de un material adsorbente adecuado entre los propuestos	189
6.2.2. Influencia de las condiciones operativas (presión y temperatura)	192
6.2.3. Equilibrio, cinética y modelo de adsorción	196

	<i>Página</i>
6.2.4. Influencia del grado de deshidratación de la sílice	205
6.2.5. Determinación de la influencia del tratamiento en el contenido de agua final del biodiésel	207
<b>6.3. Diseño conceptual de las unidades de refino (bleachers)</b>	<b>209</b>
6.3.1. Simulación de la operación de refino.	212
6.3.1.1. Sistema simple	212
6.3.1.2. Sistemas múltiples	214
<b>6.4. Conclusiones</b>	<b>218</b>

## CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES FINALES

<b>Conclusiones finales</b>	<b>222</b>
<b>Citas bibliográficas</b>	<b>227</b>

## I. ACRÓNIMOS

**(En orden alfabético e Inglés-Español)**

DE: diatomaceous earth; tierra de diatomeas

DG: diglicéridos

FAME: fatty acid methyl esters; metilésteres de ácidos grasos

FFA: free fatty acid; ácidos grasos libres

FSC: fluido supercrítico

Gly: glycerol; glicerol

IAC: impregnated activated carbon, carbón activado impregnado

MeOH: metanol

MG: monoglicéridos

NRTL: non random two liquids, dos líquidos inmiscibles

R: relación molar metanol / triglicéridos

TG: triglicéridos

UNIQUAC: universal quasi chemistry, cuasi química universal

VAC: virgin active carbon; carbón activado virgen

## II. Índice de Tablas

*Página*

### Capítulo 1

<i>Tabla 1.1. Propiedades químicas y físicas del biodiésel y del diésel derivado del petróleo</i>	17
<i>Tabla 1.2. Emisiones de gases en caso de utilizar una mezcla de biodiésel y diésel, o bien, biodiésel puro</i>	20
<i>Tabla 1.3. Estándares de calidad del biodiésel</i>	29
<i>Tabla 1.4. Algunos procesos patentados relacionados con la producción de biodiésel</i>	38
<i>Tabla 1.5. Comportamiento de distintos tipos de catalizadores utilizados en transesterificación</i>	42

### Capítulo 3

<i>Tabla 3.1. Normativas aplicadas para determinar las propiedades del biodiésel</i>	63
<i>Tabla 3.2. Propiedades de las materias primas utilizadas</i>	80
<i>Tabla 3.3. Propiedades del biodiésel purificado</i>	85

### Capítulo 4

<i>Tabla 4.1. Propiedades típicas para distintos estados de una sustancia pura</i>	102
<i>Tabla 4.2. Propiedades críticas de algunos compuestos</i>	104
<i>Tabla 4.3. Transesterificación de aceites de calidad diversa</i>	108
<i>Tabla 4.4. Posibles reacciones que ocurren en el reactor de transesterificación y</i>	

*valores de sus constantes de equilibrio.* 120

**Página**

**Tabla 4.5.** *Contenido de glicerol libre y combinado en biodiésel en función del tiempo de reacción para  $R= 15$ ,  $T= 280^{\circ}\text{C}$ . Aceite de soja refinado* 125

**Tabla 4.6.** *Contenido de metanol y agua en función del tiempo de reacción.  $R= 15$*  140

**Tabla 4.7.** *Principales propiedades del biodiésel obtenido mediante el método supercrítico* 144

**Tabla 4.8.** *Valores de rendimiento de biodiésel obtenidos en dos reacciones de transesterificación utilizando aceite usado en cocina.  $R= 20$ ,  $\text{temp.}= 280^{\circ}\text{C}$*  146

**Capítulo 5**

**Tabla 5.1.** *Condiciones y composición de la corriente de entrada a la válvula de expansión* 159

**Tabla 5.2.** *Contenidos de metanol en la fase líquida y vapor y contenido de FAME en la fase vapor a la salida del destilador flash en función de la temperatura de entrada* 166

**Tabla 5.3.** *Composiciones de las corrientes que componen el proceso* 174

**Tabla 5.4.** *Caudales y temperaturas de las corrientes que componen el proceso* 174

**Tabla 5.5.** *Calores intercambiados en el proceso* 175

**Capítulo 6**

**Tabla 6.1.** *Propiedades físicas de los adsorbentes evaluados* 191

**Tabla 6.2.** *Pruebas comparativas de adsorción de los materiales estudiados* 192

**Tabla 6.3.** *Influencia de las condiciones de tratamiento sobre la capacidad de*

*adsorción (Q) de las sílicas*

193

**Tabla 6.4.** *Valores de  $K_H$  y  $K$  obtenidos para las tres sílicas para temperaturas:*

*70, 90 y 110 °C*

**Página**

206

### III. Índice de Figuras

	<i>Página</i>
<b><u>Capítulo 1</u></b>	
<i>Figura 1.1. Producción mundial de biodiésel 2004-2010</i>	12
<i>Figura 1.2. Red de reacciones de la transesterificación de triglicéridos</i>	15
<i>Figura 1.3. Transesterificación de triglicéridos: reacción global</i>	16
<i>Figura 1.4. Esquema de un proceso clásico de obtención de biodiésel mediante catálisis homogénea básica</i>	39
<b><u>Capítulo 3</u></b>	
<i>Figura 3.1. Equipo de reacción utilizado en la reacción de transesterificación con metanol supercrítico</i>	58
<i>Figura 3.2. Equipo de destilación utilizado para separar el metanol residual</i>	61
<i>Figura 3.3. Esquema del equipo de destilación utilizado para separar el metanol residual</i>	61
<i>Figura 3.4. Análisis cromatográfico de una muestra de biodiésel</i>	68
<i>Figura 3.5. Cromatograma típico obtenido de una muestra de biodiésel incluyendo compuestos volátiles no conocidos</i>	74
<i>Figura 3.6. Análisis cromatográfico de una muestra de biodiésel sililado</i>	76
<i>Figura 3.7. Equipo de reacción utilizado en la síntesis de biodiésel por método convencional con catalizador alcalino y en las experiencias de adsorción de impurezas</i>	89
<i>Figura 3.8. Esquema del equipo de contacto para eliminación de acidez residual mediante adsorción</i>	90

## **Capítulo 4**

<i>Figura 4.1. Esquema del proceso Lurgi para obtención de biodiésel</i>	97
<i>Figura 4.2. Esquema de proceso para transesterificación catalítica homogénea combinado ácido/base de materias primas de alta acidez</i>	99
<i>Figura 4.3. Curvas de presión-temperatura para distintos valores de R</i>	115
<i>Figura 4.4. Evolución del contenido de ácidos grasos libres en biodiésel para diferentes materias primas en función del tiempo de reacción</i>	128
<i>Figura 4.5. Contenido de agua en función del tiempo de reacción</i>	130
<i>Figura 4.6. Resultado de la reacción de glicerol con metanol supercrítico</i>	131
<i>Figura 4.7. Esquema de descomposición del glicerol</i>	135
<i>Figura 4.8. Contenido de metilésteres en función del tiempo de reacción</i>	137
<i>Figura 4.9. Reacción con aceite de soja refinado. Contenido de metilésteres en función del tiempo de reacción y de R</i>	139
<i>Figura 4.10. Viscosidad cinemática (40 °C) del biodiésel como una función del tiempo de reacción para diferentes valores de R</i>	141
<i>Figura 4.11. Valores de iodo vs. tiempo de reacción para diferentes valores de R</i>	143

## **Capítulo 5**

<i>Figura 5.1. Esquema de equipos involucrados en la simulación del separador</i>	158
<i>Figura 5.2. Contenido de metanol residual en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de entrada</i>	161
<i>Figura 5.3. Contenido de metanol residual en la corriente de vapor que abandona por cabeza el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de entrada</i>	162



	<b>Página</b>
<i>Figura 5.4. Contenido de FAME en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación</i>	163
<i>Figura 5.5. Contenido de FAME en la corriente de vapor que abandona por cabeza el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación</i>	164
<i>Figura 5.6. Contenido de H<sub>2</sub>O en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación</i>	165
<i>Figura 5.7. Esquema de proceso integrado para la producción de biodiésel en condiciones supercríticas</i>	171

## **Capítulo 6**

<i>Figura 6.1. Distintos tipos de isothermas de adsorción para sistemas sólido-líquido</i>	189
<i>Figura 6.2. Distribución de tamaño de poro de los adsorbentes evaluados</i>	191
<i>Figura 6.3. Análisis termogravimétrico para las tres sílicas</i>	195
<i>Figura 6.4. Isotherma de equilibrio de adsorción para sílica TriSyl 3000 a diferentes temperaturas</i>	202
<i>Figura 6.5. Cinética de adsorción. Pruebas con sílica TriSyl 3000 a tres temperaturas diferentes</i>	204
<i>Figura 6.6. Capacidad de adsorción en función del tiempo y la temperatura</i>	206
<i>Figura 6.7. Variación del contenido de agua en función del tiempo para las tres sílicas</i>	209
<i>Figura 6.8. Esquema de dos bleaches operando en contra corriente</i>	211

	<b>Página</b>
<b>Figura 6.9.</b> <i>Acidez libre en biodiésel en función del tiempo de tratamiento y de la acidez libre inicial (1,5 y 2,5%) para distintas cargas de adsorbente</i>	213
<b>Figura 6.10.</b> <i>Capacidad de adsorción en función del tiempo de tratamiento para dos valores iniciales de acidez libre</i>	214
<b>Figura 6.11.</b> <i>Acidez del biodiésel en función del tiempo y el número de pasos de refinado en contracorriente</i>	216

## Resumen

El presente trabajo trata de la producción de biodiésel, combustible renovable procedente de la biomasa, que puede reemplazar de manera efectiva al diésel convencional obtenido a partir de fuentes fósiles. En concreto, se ha estudiado una nueva ruta para obtener, purificar y mejorar las propiedades del biodiésel. Las alternativas estudiadas pretenden ser soluciones tecnológicas a los principales problemas que tanto desde el punto de vista económico como ambiental y técnico se plantean con este biocarburante.

Con objeto de disminuir el inconveniente del elevado costo de producción del biodiésel, se ha abordado el estudio de un proceso basado en transesterificación de triglicéridos con metanol en estado supercrítico (metanólisis). Esto permite procesar materias primas de menor calidad, las cuales son mucho más baratas, reduciendo el costo final del biodiésel. Además, el proceso supercrítico produce un efecto beneficioso inmediato desde el punto de vista ambiental, ya que la ausencia de catalizador elimina la necesidad de realizar las etapas de neutralización y lavados con agua para remover los restos del mismo que generan grandes volúmenes de efluentes.

Se han realizado experiencias en laboratorio en condiciones “suaves” de reacción factibles de aplicar a nivel industrial. Las condiciones seleccionadas fueron: temperatura igual a 280 °C, relación molar metanol/triglicéridos igual a

20, y presión entre 100-120 bar (autógena). En esas condiciones se realizaron pruebas utilizando distintos tiempos de reacción, encontrando que 60 minutos aseguran la obtención de un producto de reacción que luego de un proceso adecuado de refinado pueda cumplir las normas de calidad vigentes.

Con el objeto de dar una explicación a los resultados de reacción obtenidos, se realizó un estudio termodinámico de las posibles reacciones que ocurren en el reactor de transesterificación. Según este estudio y los resultados de los análisis realizados se comprueba que además de las reacciones de transesterificación, ocurren otras reacciones tales como hidrólisis, esterificación, termólisis y descarboxilación, entre otras.

Los resultados obtenidos en condiciones de laboratorio (reactor discontinuo y presión autógena) se utilizaron para realizar el desarrollo de un proceso integrado continuo que permita obtener un producto que cumpla las especificaciones de calidad y además optimice la recuperación de calor. De esta forma se da una respuesta a uno de los principales inconvenientes que presenta el método supercrítico que es la alta demanda energética. Las etapas de eliminación del metanol no reaccionado e intercambio de calor se simuló con el programa HYSYS 3.1.

Con referencia al refinado del combustible y en particular a la adecuación a norma de la acidez libre, se estudió una metodología más benigna desde el punto de vista ambiental que es la purificación del biodiésel (bleaching) por adsorción sobre materiales sólidos adsorbentes como alternativa al proceso convencional

de lavados sucesivos con agua. Para ello se han realizado experiencias de adsorción en laboratorio con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de operación. Se han probado distintos adsorbentes como carbón activado, tierra de diatomeas y distintos tipos de sílicas comerciales determinando condiciones óptimas de operación. Una operación eficiente de refinado en condiciones de vacío para ajustar la acidez libre al valor indicado por las normas, de un biodiésel con un contenido inicial de acidez libre de 1,5-2,5% (por ejemplo para un biodiésel obtenido en un reactor de transesterificación en condiciones supercríticas) requiere utilizar una carga de adsorbente (sílica TriSyl 3000) de 3% a una temperatura de 90 °C y un tiempo de tratamiento de 70 a 90 minutos. En estas condiciones se utiliza entre un 40-65% de la capacidad total de adsorción del adsorbente.

Se determinaron parámetros de adsorción para las distintas sílicas, planteándose además un modelo cinético para realizar la simulación de la operación. La simulación del comportamiento de bleachers en serie en operación en contracorriente indica que las ventajas buscadas, esto es reducción en el contenido de acidez final y aumento del uso de adsorbente, sólo se cumplen en el caso de adsorbentes que siguen un patrón de adsorción del tipo irreversible. En el caso de las sílicas TriSyl que presentan un patrón lineal de adsorción no se encontró ninguna ventaja en el funcionamiento de un sistema de bleachers en serie con operación en contracorriente.

# **Capítulo 1**

## **Introducción**

### ***1.1. Petróleo: Recurso natural no renovable***

El abastecimiento energético es considerado como un factor de enorme importancia cuando se trata de diseñar o ejecutar políticas de seguridad nacional, regional y mundial. *La actual dependencia mundial por los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) es muy alta (del orden del 90%)* [1]. En la actualidad el petróleo es el recurso energético más importante del planeta. Del mismo se obtienen la gasolina, el diésel y el fuel-oil que son las fuentes de energía de la mayoría de las industrias, las distintas formas del transporte, y gran parte de la producción de energía eléctrica.

La demanda de energía a nivel mundial esta creciendo de manera continua y como la oferta se basa en fuentes de energía de origen fósil, no renovables, peligra la seguridad en el suministro global, ya que estas se pueden agotar. En este contexto es fundamental para la planificación de políticas de desarrollo que los gobiernos y las industrias, dispongan de información cierta respecto de las reservas disponibles. Lo cierto es que no se conoce con exactitud cuanto petróleo queda en el mundo. Esta incertidumbre asociada al hecho de que estos recursos se encuentran concentrados en el Medio Oriente (petróleo) y en algunos de los países que constituían la ex Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas URSS (gas), compromete aún más el suministro global de energía. Al respecto, si por alguna causa (crisis política o militar) Arabia Saudita dejara de producir petróleo, el precio del mismo podría triplicarse de manera casi inmediata [2]. Este contexto explica la adopción por parte de los países

industrializados de políticas de “defensa” destinadas a asegurarse el abastecimiento de petróleo y gas. Un ejemplo de estas políticas son las llamadas “Guerras del Golfo”.

En este contexto de inestabilidad continua existente en el mercado del petróleo y el aumento de su *precio*, se hace necesario promover el desarrollo, la comercialización y el uso de fuentes de energía renovables.

### ***1.2. Petróleo: problemas ambientales asociados a su producción, transporte y utilización***

Además de los problemas de incertidumbre que vimos anteriormente, el petróleo causa otros problemas relacionados con su utilización, principalmente problemas ambientales.

El petróleo genera problemas de contaminación asociados a su producción, transporte y posterior uso. Los daños derivados de la producción y el transporte se producen sobre todo por los vertidos de petróleo, accidentales o no, y por el trabajo en las refinerías. Se estima que entre el 0,1 y 0,2% de la producción mundial de petróleo acaba vertido al mar. El porcentaje puede parecer no muy grande pero son casi 3 millones de toneladas las que acaban contaminando las aguas cada año, provocando graves daños en el ecosistema marino.

La mayor parte del petróleo se usa en lugares muy alejados de sus puntos de extracción por lo que debe ser transportado por petroleros u



oleoductos a lo largo de muchos kilómetros, por lo que los peligros de derrames no se encuentran acotados solamente a las zonas producción y refino. Un ejemplo claro de esta situación es el reciente derrame producido por el hundimiento de una plataforma de la empresa British Petroleum en el Golfo de México. Los especialistas no han dudado en catalogar al mismo como el peor de la historia de los Estados Unidos, el cual ha afectado severamente sus costas y el ecosistema. Hasta el momento no se ha podido cuantificar la cantidad de petróleo derramado.

Uno de los problemas graves asociados al uso del petróleo es la generación durante su combustión, de gases que producen "*efecto invernadero*". Estos gases son responsables de un severo proceso de cambios climáticos en todo el planeta debidos a un calentamiento global, con graves repercusiones para la vida de millones de personas. Uno de los principales gases responsables del efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Otros contaminantes emitidos son: el monóxido de carbono (CO), que tiene efectos letales sobre la salud humana; los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) e hidrocarburos no quemados, causantes de la niebla fotoquímica sobre las grandes ciudades; las emisiones sulfurosas (SO<sub>x</sub>) responsables de la denominada lluvia ácida y las partículas causantes de enfermedades respiratorias y algunos tipos de cáncer. Estos problemas ambientales asociados al uso de los combustibles fósiles han encendido luces de alarma y dado lugar a la aparición de legislaciones de protección del medioambiente en la mayoría de los países del mundo [3].

### *1.3. Políticas para mitigar los problemas ambientales*

Comprobados estos cambios climáticos y su relación con el uso de los combustibles fósiles, científicos y políticos comenzaron a discutir sobre medidas a tomar para mitigar su impacto. Una importante medida a tomar se expresa en el protocolo de Kyoto que fue firmado por numerosos países y que establece reducir un 5,2% las emisiones globales de gases de efecto invernadero sobre los niveles de 1990, para el año 2012. En el mismo se busca incentivar a las empresas a mejorar su tecnología para reducir las emisiones a través de distintos sistemas. Así surgen los denominados Mecanismos de Desarrollo Limpios y la creación de un Mercado de Derechos de Emisión de CO<sub>2</sub> para quienes a corto plazo no logren efectivizar esta reducción (Bonos). Los mismos incluyen la posibilidad de establecer un comercio de emisiones entre países industrializados. Esto supone un enorme crecimiento en las inversiones a nivel mundial para financiar proyectos que minimicen las emisiones de CO<sub>2</sub>. Gran parte de estas inversiones será destinada a la financiación de proyectos relacionados con el desarrollo y aplicación de combustibles alternativos a los fósiles, que se produzcan desde fuentes renovables y sean menos contaminantes (biocombustibles).

La República Argentina se ha unido a esta tendencia a nivel mundial de reducción de las emisiones a través de la ley de Biocombustibles (ley 26093) y su decreto reglamentario (109/2007) que establecen la incorporación de un contenido mínimo de biocombustibles en los combustibles líquidos que se

comercializan en el país. La misma dispone a partir del 1 de enero de 2010 el uso obligatorio de 5% bioetanol en gasolinas y de 5% de biodiésel en diésel. Además fomenta el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de electricidad. En el caso de los combustibles líquidos, se requieren 330 millones de litros de bioetanol, y aproximadamente 900 millones de litros de biodiésel para dar cumplimiento a la ley.

#### ***1.4. Combustibles alternativos: Biodiésel***

Hace años que se conoce que los aceites vegetales constituyen una fuente renovable de combustible para motores de tipo diésel. Estos poseen un contenido energético muy cercano al diésel convencional. Su utilización comenzó a fines del siglo XIX (año 1897) cuando el ingeniero Rudolph Diésel presenta su invento al mundo científico: un motor con encendido por compresión, el cual tenía las ventajas de un menor consumo y de poder funcionar con aceite vegetal como combustible, siendo posible además alcanzar potencias muy superiores a las desarrolladas hasta ese momento.

Sin embargo, el motor diésel desarrollado tenía un gran inconveniente, le resultaba imposible alcanzar regímenes de revoluciones elevados, lo cual se debía al tipo de alimentación utilizada. Los principales problemas que presentan los aceites vegetales al ser utilizados como biocarburantes son [4]:

- ✓ Elevada viscosidad (entre 11 y 17 veces mayor que el diésel de petróleo), la cual impide una adecuada pulverización en los inyectores.

✓ Menor volatilidad, lo cual produce problemas de arranque en frío debido a una vaporización insuficiente y además forma depósitos en los motores, debido a un quemado defectuoso.

✓ La presencia de dobles enlaces en las moléculas de triglicéridos, los cuales son sumamente reactivos y pueden conducir a la formación de humos y depósitos de carbón en el motor. Además, condicionan o dificultan su almacenamiento, ya que tienen menor estabilidad que el diésel, y pueden formar gomas y peróxidos.

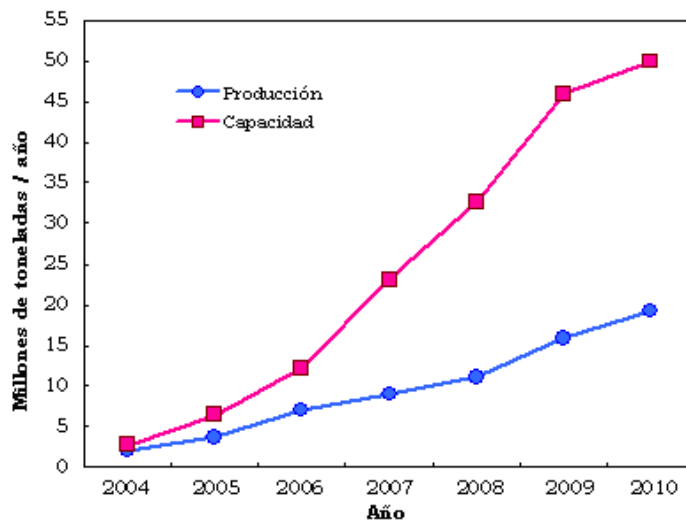
✓ La pérdida de propiedades de los aceites lubricantes usados en los motores (aumento del punto de niebla y aumento de la viscosidad, fundamentalmente), debido a contaminación con los aceites vegetales.

Para solucionar estos problemas se plantearon diferentes alternativas, algunas que solucionaban parte del problema pero traían nuevos inconvenientes y otras técnicamente aceptables pero de alto costo. Entre estas alternativas surge una que sí trajo buenos resultados que es la de *transesterificar el aceite vegetal con un alcohol (metanol o etanol) para obtener una mezcla de ésteres lineales de ácidos grasos*, mezcla conocida como *biodiésel* [5].

#### **1.4.1. Producción de Biodiésel en Argentina y el mundo**

Al igual que en Argentina, en muchos países se han adoptado medidas para promover el uso de los biocombustibles, las cuales son de tipo legislativo y

están dirigidas al mercado de materias primas, al mercado de transformación e innovación tecnológica y al mercado de aplicación. Estas medidas destinadas a incentivar la producción y el consumo de los biocombustibles (biodiésel y bioetanol principalmente), han demostrado su efectividad. En la Figura 1.1 se muestran datos de producción y capacidad instalada de biodiésel a nivel mundial, para el período 2004-2010. Se puede destacar que la producción ha pasado de 2 millones de toneladas en 2004 a 19 millones de toneladas en 2010, es decir que se ha multiplicado por 9, en tanto que la capacidad instalada pasó en igual período de 2,8 a 50 millones de toneladas.



*Figura 1.1. Producción mundial de biodiésel 2004-2010 [6,7]*

Se conoce que son 21 los países del mundo que producen biodiésel en la actualidad, aunque el grueso de la producción se ha concentrado en países de la

Unión Europea y los Estados Unidos. Analizando el crecimiento de la capacidad instalada y la producción a nivel mundial se puede estimar que el crecimiento seguirá siendo fuerte en los próximos años.

A pesar de la proliferación de plantas de biodiésel a nivel mundial las expectativas, en un principio, son las de cubrir parcialmente el mercado del diésel solamente, no de sustituirlo completamente. Esta sustitución parcial es fundamental para aliviar la fuerte demanda de diésel que existe en el mercado de los combustibles, como consecuencia del predominio de los automóviles con motores diésel frente a los de ciclo Otto que utilizan gasolinas.

En Sudamérica, Brasil y Argentina son líderes en capacidad instalada y producción de biodiésel. En ambos países, los respectivos gobiernos han tomado el tema como prioritario y se percibe como una oportunidad histórica de participar en la gestación y en el desarrollo de un verdadero cambio tecnológico en el campo de la energía, generando combustibles renovables que puedan reemplazar a los derivados del petróleo.

La Argentina presenta importantes ventajas para la elaboración de biodiésel. En casi la totalidad de su territorio existen cultivos de plantas productoras de aceite como lo son la soja, el girasol, el maní, la colza, la palma, el lino, el cártamo, el nabo, etc. Se dispone además de aceites usados y grasas animales de descarte. Las plantas elaboradoras de aceites se localizan en 6 provincias argentinas, la mayoría de las mismas cercanas a la zona de embarque

de la provincia de Santa Fe, y sur de la provincia de Buenos Aires, respondiendo a la estructura agro-exportadora Argentina.

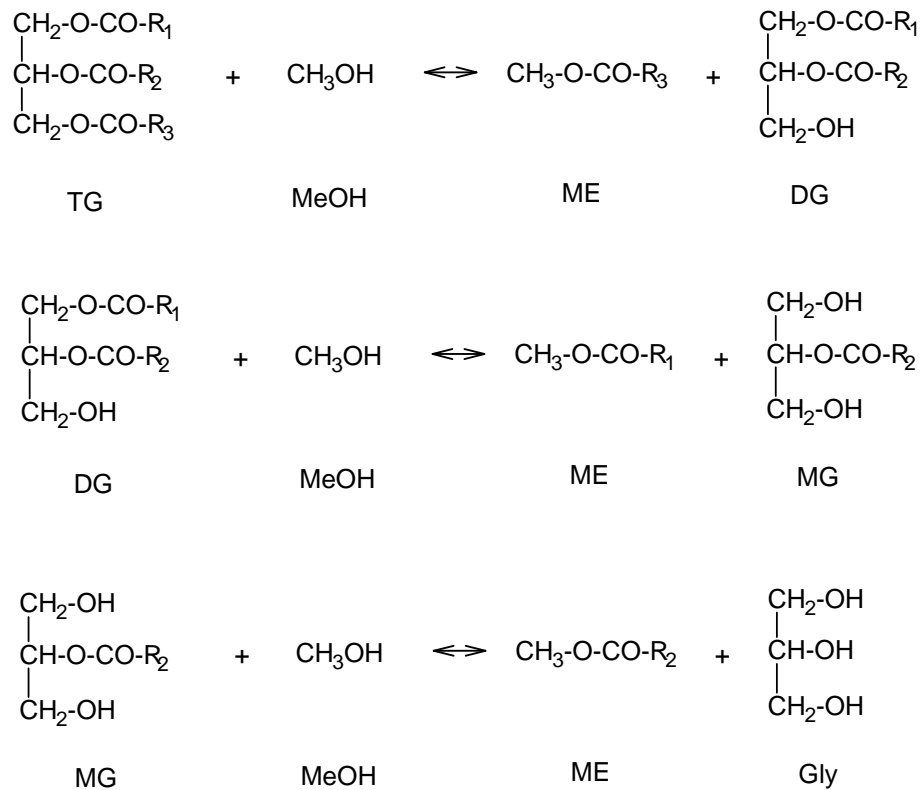
#### ***1.4.2. Características del biodiésel***

Como se ha comentado anteriormente, el empleo de aceite directamente como biocombustible en motores diésel no es viable por su elevada viscosidad, y por ello, es necesario transformarlo en biodiésel mediante un proceso de transesterificación.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al biodiésel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (FAME) derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales [8]. Dichos ésteres de metanol o etanol, poseen propiedades similares al combustible diésel, y por lo tanto son aptos para sustituirlo total o parcialmente en motores diésel, sin resultar necesarias modificaciones en el motor [4, 5, 9-11].

La reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol (también conocida como metanólisis) para la obtención de biodiésel se representa normalmente por un sistema de tres reacciones consecutivas reversibles y simultáneas, en las que los productos intermedios son el diglicérido y el monoglicérido. La secuencia es la siguiente: una molécula de triglicérido (TG) produce una molécula de diglicérido (DG) y una de metiléster (ME). El diglicérido (DG) es transformado en monoglicérido (MG) y metiléster (ME). Y

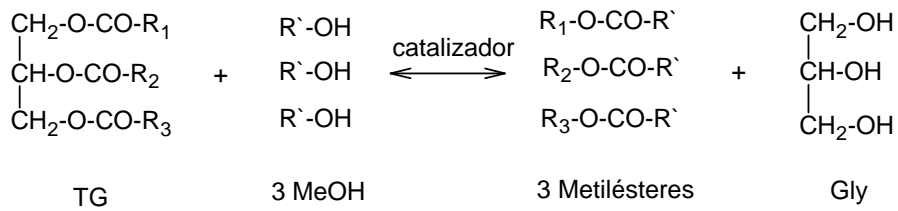
finalmente el monoglicérido (MG) es transformado en glicerol (Gly) y metiléster (ME). Esto puede verse en la Figura 1.2. La mezcla de metilésteres de ácidos grasos (fatty acid methyl ester, FAME) obtenida es lo que se conoce como biodiésel.



*Figura 1.2. Red de reacciones de la transesterificación de triglicéridos*

La reacción global que describe la metanólisis de triglicéridos puede verse en la Figura 1.3, donde una molécula de triglicérido reacciona con tres de metanol, en presencia de catalizador (o no), dando como resultado tres moléculas de metilésteres y una de glicerol.





**Figura 1.3.** Transesterificación de triglicéridos: reacción global [5]

En general, se utiliza metanol como alcohol de transesterificación por su menor costo respecto al etanol y otros alcoholes superiores [12].

Como se dijo anteriormente las propiedades del biodiésel son similares a las del combustible diésel convencional de origen fósil y puede ser utilizado sin modificaciones en dichos motores. El biodiésel puede mezclarse en cualquier proporción con el diésel. La mezcla denominada B20 (20 % de ésteres metílicos y 80 % de diésel) es la que se comercializa en EEUU. En cambio, en Argentina se utiliza la B5 (5 % de ésteres metílicos y 95 % de diésel convencional).

El biodiésel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos. Las emisiones de biodiésel tienen 93,6% menos riesgo de producir cáncer que las de diésel mineral [13].

En la Tabla 1.1 se comparan las propiedades químicas y físicas del biodiésel y del diésel convencional [10, 11, 14, 15].

**Tabla 1.1.** Propiedades químicas y físicas del biodiésel y del diésel derivado del petróleo

Propiedad	Diésel	Biodiésel
Fórmula	C <sub>10</sub> -C <sub>21</sub> HC	C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub> FAME
Composición, % peso	C 85-88 % H 12-15 %	C 77 % H 12 % O 11 %
Azufre, % peso	<0,05	<0,002
Aromáticos, % peso	30	0
Agua, ppm	161	500 máx.
Poder calorífico inferior, MJ/l	36,6	32,6
Viscosidad cinemática 40°C, cSt	1,3-4,1	1,9-6,0
Gravedad específica 15°C, Kg/l	0,88	0,85
Punto de ebullición, °C	188-343	182-338
Punto de inflamación, °C	60-80	100-170
Punto de niebla, °C	-15/5	-3/12
Punto de vertido, °C	-35/-15	-15/10
Índice de cetano	40-55	48-65
Relación estequiométrica (aire/combustible en peso)	15	13,8

Se observa que el diésel convencional está formado por hidrocarburos entre C<sub>10</sub>-C<sub>21</sub> mientras que el biodiésel lo está por FAMEs entre C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

El biodiésel contiene un 11 % de oxígeno y no contiene prácticamente azufre y compuestos aromáticos. El contenido de oxígeno provoca por un lado una leve disminución de potencia en los motores, lo que hace que se consuma mas combustible para recorrer la misma distancia, mientras que por el otro mejora la combustión. El hecho que casi no contenga azufre es muy positivo ya que se cumple con la normativa de emisiones, favoreciendo claramente la disminución de la emisión de óxidos de azufre que contribuyen a la lluvia ácida. Además, los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos de gases de combustión de los vehículos van a presentar una mayor vida útil. El

biodiésel no posee aromáticos y eso también representa una serie de ventajas en lo referido a emisiones puesto que se reduce notablemente la formación de material particulado.

En cuanto a sus propiedades físicas y como combustible, los metilésteres de los aceites vegetales son similares a las cadenas lineales de hidrocarburos que conforman el diésel, lo que permite utilizarlos en los vehículos diésel convencionales, tanto puros como mezclados en cualquier proporción, y como se ha dicho anteriormente, sin modificar el diseño básico del motor. El transporte y almacenamiento del biodiésel resultan más seguros debido a que presenta un punto de inflamación mayor, lo cual reduce considerablemente el costo de los seguros.

Su mayor índice de cetano mejora la combustión en el cilindro. Una desventaja que no debe pasarse por alto es el hecho que el biodiésel puro (B100) presenta altos valores de punto de niebla y de escurrimiento lo que trae problemas cuando se utiliza en lugares de clima frío.

#### ***1.4.3. Ventajas y desventajas que presenta el biodiésel***

El biodiésel como combustible alternativo tiene varias ventajas como así también presenta inconvenientes en su utilización. Estos serán descritos en los siguientes apartados.

#### ***1.4.3.1. Ventajas del biodiésel***

El mismo presenta una serie de ventajas con respecto al diésel de petróleo tanto desde el punto de vista técnico, económico como ambiental.

Desde el punto de vista **medioambiental** el biodiésel, al obtenerse de la biomasa, es un combustible renovable, y no existe riesgo de agotarse por su uso como sí ocurre con los combustibles fósiles. Si se usa como materia prima aceite usado en fritura, además se elimina un residuo altamente contaminante de las aguas, el cual es difícil de tratar. Como se ha mencionado anteriormente es biodegradable en disolución acuosa y, por tanto, presenta muy baja agresividad al ambiente, siendo una ventaja su rápida degradación, por ejemplo, en caso de derrame. De hecho, ha sido utilizado experimentalmente para mejorar la degradabilidad esparciéndolo sobre derrames de petróleo.

Otra ventaja medioambiental de la utilización del biodiésel es que se reducen significativamente las emisiones contaminantes (HC's, CO, MP, azufre, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos no poliaromáticos u olefinas e hidrocarburos oxigenados que dan lugar a la niebla fotoquímica que se forma sobre las grandes ciudades), en comparación con las del gasoil de origen fósil.

En la Tabla 1.2 podemos observar como disminuyen estas emisiones de gases en caso de utilizar combustible B20 o B100 (biodiésel puro).

Puede observarse que en todos los casos la disminución es importante, excepto para los óxidos de nitrógeno (NOx) que se incrementan. Además el hecho de que el biodiésel no contenga azufre hace que la emisión de óxidos de

azufre (SO<sub>x</sub>) se reduzca en proporción a la mezcla. Los hidrocarburos oxigenados son los responsables de la niebla fotoquímica que se forma en las grandes ciudades y también se reduce su emisión con la utilización de biodiésel.

*Tabla 1.2: Emisiones de gases en caso de utilizar una mezcla de biodiésel y diésel (B20), o bien, biodiésel puro [16,17]*

<b>Disminución (-) o incremento (+) de las emisiones, %</b>	<b>B20</b>	<b>B100</b>
Hidrocarburos no quemados (HC <sub>nq</sub> )	30 (-)	93 (-)
Monóxido de Carbono (CO)	20 (-)	50 (-)
Material particulado (hollín, MP)	22 (-)	30 (-)
Poliaromáticos (PAH)	13 (-)	80 (-)
Hidrocarburos no poliaromáticos (nPAH)	50 (-)	90 (-)
Hidrocarburos oxigenados	10 (-)	50 (-)
Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> )	2 (+)	13 (+)

Otra ventaja del biodiésel desde el punto de vista ambiental es la eficiencia en cuanto al ciclo de carbono, de manera que se recicla casi todo el carbono involucrado desde el crecimiento del grano para obtención del aceite (materia prima) hasta la combustión en el motor. La combustión de una tonelada de diésel convencional emite aproximadamente 3 toneladas de CO<sub>2</sub>, lo mismo que la combustión de una tonelada de biodiésel. Sin embargo, debido a que el biodiésel recicla CO<sub>2</sub>, la sustitución de diésel de petróleo por biodiésel reduce la emisión neta de CO<sub>2</sub>. Por tanto, se puede decir que el uso de biodiésel tiene un impacto directo y muy positivo en la reducción de la cantidad de CO<sub>2</sub> emitida por los motores de combustión.

Desde el punto de vista **técnico** el biodiésel ofrece ventajas en el funcionamiento del motor. La incorporación de los biocarburantes al sistema de almacenamiento, distribución y venta es fácil, posibilitando el uso de la infraestructura actual. Por otro lado, y a diferencia de lo que ocurre con otros combustibles alternativos como el H<sub>2</sub>, el biodiésel adquiere más importancia aún, debido a la facilidad que supondría introducirlo en el mercado puesto que sus características son muy similares a las del diésel convencional que se emplea actualmente en automoción. Esto implica que no es necesario introducir cambios significativos en la actual logística de distribución y venta utilizada para el diésel.

Un mayor índice de cetano significa una mayor eficiencia en el motor. El biodiésel obtenido a partir de aceite de soja presenta aproximadamente diez puntos de cetano más que el diésel convencional. Esto se debe a que la distribución de la longitud de las cadenas mayormente parafínicas de los ácidos grasos involucrados en los ésteres, se centra alrededor de 16, que es el largo del n-hexadecano (cetano), alcano con índice de cetano 100. Este hecho contrasta con la mayor distribución de hidrocarburos de un diésel convencional, cuyo número de átomos de carbono puede variar entre 10 y 21.

El biodiésel presenta una mayor lubricidad que el diésel, lo que implica que su uso disminuye el envejecimiento del motor (desgaste de todo el sistema de inyección de combustible), prolongando su vida útil. Su mayor punto de inflamación (temperatura mínima a la cual un combustible líquido por

evaporación puede formar mezclas explosivas con el aire) aumenta la seguridad en el almacenamiento y transporte, reduciendo las primas de los seguros.

Como existen mínimas diferencias en potencia y consumo de los motores, eso implica una autonomía similar. No requiere mayores modificaciones en los motores actuales, posibilita la vuelta al carburante tradicional.

En cuanto a las ventajas **socioeconómicas**, se debe señalar que el uso generalizado del biodiésel promueve la economía en el sector rural, aprovechando los excedentes de granos. Mejora el autoabastecimiento de combustible y reduce la dependencia del petróleo. La disponibilidad de combustibles es clave para el uso en la maquinaria utilizada en las labores agrícolas. En este sentido, la posibilidad de que los productores rurales puedan autoabastecerse del combustible necesario redundará de manera positiva tanto en la autonomía como en la economía de dichos medios.

#### ***1.4.3.2. Desventajas del biodiésel***

El uso generalizado del biodiésel presenta una serie de inconvenientes, que son los que hay que superar para romper las barreras existentes para su comercialización.

Desde el punto de vista **ambiental** existen críticas desde las organizaciones ecologistas en relación a tres temas muy importantes, como son:

✓ La provisión de materia prima en abundancia (aceite). Las críticas están relacionadas a que en las actuales condiciones, solamente es posible obtenerla a partir de un aumento en la producción de los cultivos tradicionales y consecuentemente de las áreas sembradas. Esto necesariamente debe realizarse sacrificando zonas de bosque primario o secundario, como ya ha ocurrido con los cultivos de soja y palma. Gran parte del aumento de las áreas sembradas de soja se ha realizado a expensas de desmontar grandes zonas de bosques en Argentina, Paraguay y Brasil, con lo que el saldo neto de dióxido de carbono se hace negativo. Subsanan estas prácticas será responsabilidad de los gobiernos, que deben legislar tratando de preservar el interés común. Una posibilidad puede ser priorizar en una primera instancia la utilización de biodiésel obtenido a partir de aceites y grasas de descarte, cuya disposición final se hace actualmente a costa de un fuerte impacto medioambiental.

En general, las distintas comunidades no tienen una conciencia clara sobre los volúmenes de aceites residuales que se generan y terminan vertidos en un curso de agua o relleno sanitario, produciendo un daño severo a todo el ecosistema. En este sentido, es muy importante realizar un estudio para tratar de cuantificar los volúmenes de aceites residuales que generan tanto las distintas industrias como la población, dentro de este conteo estarán las grasas y aceites de frituras usados en hogares, aceites y grasas industriales recuperadas (industria frigorífica y curtiembres principalmente).



Otra posibilidad es la obtención de aceite desde fuentes no tradicionales como es el cultivo de algas [18]. Al parecer, esta es una forma muy eficiente de conseguir el aceite necesario para producir biodiésel, ya que la ventaja radica en que la superficie de tierra necesaria para el crecimiento de las algas es mucho más pequeña que la necesaria para la plantación de palmas africanas o de la soja misma. Una superficie de una hectárea, puede producir aproximadamente 130.000 litros de aceite con algas. En cambio una hectárea de suelo fértil para cultivo de soja produciría 446 litros, para cultivo de maíz 172 litros y para el cultivo de palma 5950 litros. Las materias primas fundamentales para el desarrollo de las algas son el dióxido de carbono, el agua y ciertos nutrientes minerales. No sólo las algas son una fuente de aceite barato; existen otras plantas cuyo aceite no se comercializa, como puede ser el aceite de cardo y el procedente de la jatrofa (*Jatrofa curcas*), que es un arbusto oleaginoso muy resistente y que se adapta prácticamente a cualquier tipo de terreno. De sus semillas se puede extraer un 40 % de aceite susceptible de ser procesado y transformado en biodiésel. Debido a que es tóxico, dicho aceite no es comestible y por tanto su precio no compite con los de uso alimenticio.

✓ El elevado volumen de efluentes acuosos residuales asociados al proceso de obtención tradicional que utiliza catalizador homogéneo. Es necesario desarrollar un proceso de producción de biodiésel que permita eliminar pasos de neutralización y lavado del catalizador disuelto, de esta manera se reduciría o eliminaría totalmente estos volúmenes de efluentes acuosos residuales.

Además, si también fuera posible eliminar el paso de lavado del glicerol, el proceso se convertiría en uno de emisión cero de efluentes líquidos.

✓ El ligero aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno. Este inconveniente se puede mitigar modificando el sistema de inyección o mediante el empleo de convertidores catalíticos con catalizadores específicos de eliminación selectiva de NOx.

Desde el punto de vista **técnico** y **socioeconómico** las principales críticas son:

✓ Su elevado costo de producción, aunque ha ido disminuyendo con el tiempo, y además se ha ido compensando en parte con los continuos aumentos del precio del petróleo.

✓ Su operabilidad limitada en climas fríos, debido a sus valores de viscosidad, punto de vertido y niebla, que son superiores a los del diésel convencional. En este sentido, el problema se agrava aún más cuando se utilizan grasas animales como materia prima para producir biodiésel debido al mayor contenido de ácidos grasos saturados en su composición.

✓ Su efecto disolvente, que elimina los depósitos acumulados en las paredes de los tanques y conductos que previamente han sido utilizados con diésel convencional, pudiendo obturar el filtro del combustible. A lo largo del tiempo el biodiésel puede también ablandar y degradar ciertos elastómeros y compuestos de goma natural. Por ello es necesario tomar ciertas precauciones cuando se usan mezclas con alto contenido de biodiésel evitando el uso de

elastómeros incompatibles. Los fabricantes recomiendan que las gomas naturales y butílicas no estén en contacto con el biodiésel puro porque podrían degradarse, por lo que es necesario que sean reemplazados por otros elastómeros como el Vitón.

✓ Su estabilidad a la oxidación, que es menor que la del diésel convencional, debido a la presencia de dobles enlaces en la cadena de los metilésteres.

#### ***1.4.4. Normas de calidad que debe cumplir el biodiésel***

Hay que definir en primer lugar las propiedades a controlar y el procedimiento de medida, así como los valores máximos y mínimos de estos parámetros a los que necesariamente debe ajustarse el combustible para ser usado como carburante y que constituyen la norma de calidad.

La definición de normas de calidad requiere un necesario consenso entre refinadores y productores de biodiésel, fabricantes de motores y vehículos y organismos estatales de aplicación y de cuidado del medio ambiente, entre otros. Cabe aclarar que no existe un consenso a nivel mundial sobre dichos parámetros, ni sobre cuál debe ser el valor mínimo de calidad para definir un estándar sobre biodiésel y sus mezclas con diésel convencional. Así, en Estados Unidos este consenso se alcanzó gracias al auspicio de la American Society for Testing and Materials (ASTM), dando como resultado la norma ASTM D 6751, la cual especifica los principales parámetros de calidad requeridos para el

biodiésel. A finales de 2003, en la Unión Europea igualmente se ha alcanzado dicho consenso mediante la entrada en vigor de la norma EN 14214. A continuación se enumeran una serie de propiedades del combustible que han sido identificadas como importantes y se describe de qué manera afectan al manejo y al comportamiento en el motor.

- ✓ Punto de ignición: afecta a la seguridad en el transporte y almacenamiento del combustible, además del arranque en frío del motor.

- ✓ Contenido de agua y sedimentos: afecta a los filtros de combustible e inyectores.

- ✓ Volatilidad: tiene incidencia sobre el arranque en frío del motor y la formación de humos.

- ✓ Viscosidad: afecta al bombeo y a la pulverización del combustible.

- ✓ Lubricidad: afecta al bombeo y a la duración de los inyectores.

- ✓ Contenido de cenizas: es una medida indirecta de la cantidad de depósitos que se pueden producir en inyectores y cámara de combustión.

- ✓ Índice de cetano: mide la capacidad de autoignición del combustible por presión y temperatura y se relaciona con la potencia máxima que puede suministrar el combustible.

- ✓ Punto de escurrimiento y punto de niebla: afectan a la operabilidad a bajas temperaturas. El punto de escurrimiento indica la temperatura mínima a la cual el combustible deja de fluir, mientras que el punto de niebla o punto de enturbiamiento indica la temperatura a la cual comienza la cristalización, con

aparición de sólidos en suspensión. En este sentido la norma no especifica valores mínimos, puesto que dependen de las condiciones ambientales de cada área donde se utiliza el combustible. La sugerencia de la norma es de “apropiado al clima”. Para diésel Premium, en general, se acepta que se puede alcanzar una operación satisfactoria del motor si el punto de niebla se encuentra a 6 °C por debajo de la temperatura ambiente mínima (determinada con un 90 % de probabilidad, promedio histórico) del área en cuestión.

- ✓ Potencia calorífica: afecta a la economía del combustible.
- ✓ Densidad: afecta a la potencia calorífica y por tanto, al ahorro de combustible.
- ✓ Residuo carbonoso: mide la tendencia a formar depósitos carbonosos en el motor.
- ✓ Estabilidad: indica la potencialidad del combustible para producir depósitos insolubles durante el almacenamiento.
- ✓ Corrosión: el ensayo es una indicación clara sobre la posibilidad de ataque corrosivo sobre las partes metálicas del motor.

La calidad del biodiésel como combustible estará influenciada por varios factores: calidad de la materia prima, composición de la materia prima en lo referente a los ácidos grasos constitutivos, proceso de producción utilizado y grado de refinación obtenido.

Los aspectos fundamentales que debe cumplir el proceso de transesterificación para producir un combustible que cumpla las condiciones de

norma son: reacción completa, eliminación de glicerol, eliminación de agua y glicéridos, eliminación de alcohol (metanol) residual y ausencia de ácidos grasos. Puesto que el biodiésel puede ser obtenido a partir de materias primas diversas, usando distintos alcoholes, no se puede definir una única composición química del combustible. En la Tabla 1.3 se listan los estándares de calidad que debe cumplir el combustible para ser comercializado como tal.

*Tabla 1.3: Estándares de calidad del biodiésel*

Propiedad	EN14214 Método	Valores permitidos	ASTM6751 Método	Valores permitidos
Contenido de ésteres, % (m/m)	EN 14103	96,5 (mín.)	-	-
Densidad a 15°C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900	-	-
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	3,5-5	D445	1,9-6
Punto de ignición, °C	ISO 3679	> 101	D93	>130
Contenido de Azufre, mg/kg	-	10 (máx.)	D5453	50 (máx.)
Residuo de destilación (10%), % (m/m)	EN ISO 10370	0,3 (máx)	-	-
Índice de cetano	EN ISO 5165	51(mín.)	D613	47 (mín.)
Cenizas sulfatadas, % (m/m)	ISO 3987	0,02 (máx.)	D874	0,02 (máx.)
Carbón Conradson, % (m/m)	-	-	D4530	0,05 (máx.)
Contenido de agua, mg/kg	EN ISO 12937	500 (máx.)	D2709	500 (máx.)
Impureza total, mg/kg	EN 12662	24 (máx.)	-	-
Corrosión Cu (3 h a 50 °C)	EN ISO 2160	Class 1	D130	N°3 (máx.)
Estabilidad oxidación 110°C, h	EN 14112	6	-	-
Número de neutralización, mg KOH/g	EN 14104	0,5 (máx.)	D664	0,5 (máx.)
Índice de Yodo, g yodo/100g FAME	EN 14111	120 (máx.)	-	-
Metiléster ácido linoléico, % (m/m)	EN 14103	12 (máx.)	-	-
Metilésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces), % (m/m)	-	1 (máx.)	-	-
Contenido de metanol, % (m/m)	EN 14110	0,2 (máx.)	-	-
Contenido monoglicéridos, % (m/m)	EN 14105	0,8 (máx.)	-	-
Contenido diglicéridos, % (m/m)	EN 14105	0,2 (máx.)	-	-
Contenido triglicéridos, % (m/m)	EN 14105	0,2 (máx.)	-	-
Glicerina libre, % (m/m)	EN 14105	0,02 (máx.)	D6584	0,02 (máx.)

	EN 14106			
Glicerina total, % (m/m)	EN 14105	0,24 (máx.)	D6584	0,24 (máx.)
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	EN 14108	5 (máx.)	-	-
	EN 14109			
Contenido de fósforo, mg/kg	EN 14107	10 (máx.)	D4951	10 (máx.)

De los parámetros o propiedades definidos en la Tabla 1.3, uno de los que resulta de mucha utilidad es el residuo carbonoso de Conradson (CC). Este es el depósito carbonoso obtenido durante un ensayo de pirólisis flash en atmósfera pobre en oxígeno. Mide el grado de dificultad que presenta un compuesto para quemarse y por tanto, su mayor o menor tendencia a formar depósitos en el motor. En este sentido, la mayor dificultad de quemado la presentan compuestos cuyas moléculas involucran anillos o ciclos (fosfolípidos, carotenos, clorofilas y tocoferoles, presentes en todo aceite de origen vegetal), en tanto que los metilésteres lineales se queman más fácilmente sin formar depósitos. Los compuestos indicados anteriormente se eliminan durante el proceso de refino del aceite vegetal en sus etapas de desgomado, tratamiento con tierras adsorbentes y desodorización. Un valor elevado de residuo carbonoso de Conradson será indicativo en principio de un grado de refino insuficiente de la materia prima. Por otro lado, el contenido de fósforo también depende del grado de refino del aceite utilizado. El fósforo remanente en el biodiésel afecta al buen comportamiento de los convertidores catalíticos empleados para depurar los gases de escape de los automóviles.

En cuanto al contenido de metanol residual, la norma europea especifica un valor máximo de 0,2 % (EN 14214), en tanto que la ASTM no. Los distintos

ensayos demuestran que un contenido de metanol residual tan bajo como el 1 % puede disminuir el punto de ignición desde 170 °C hasta menos de 40 °C. Al especificar la norma ASTM un punto de ignición mínimo de 130 °C, limita de manera indirecta el contenido de metanol residual a < 0,1 %.

Aunque la norma ASTM no especifica un valor máximo de catalizador residual, la limitación existe de manera indirecta a través del contenido de cenizas sulfatadas. Un contenido elevado de cenizas puede producir depósitos en el motor y un alto nivel de abrasión. En cambio, la norma europea sí limita los contenidos de Ca, Mg, Na y K.

Un parámetro que, en general, no ha sido incluido en algunos estándares de calidad es el índice de yodo, que describe el contenido de insaturaciones que es característico de cada tipo de aceite o grasa. En Europa se define un valor máximo de 120, con el fin de limitar las reacciones de polimerización y la formación de depósitos y garantizar la estabilidad del biodiésel a la oxidación. Esto excluye, en consecuencia, el uso de aceites como el de soja o el de girasol. La limitación puede ser necesaria ya que, como se dijo anteriormente, el calentamiento de los ácidos insaturados resulta en la polimerización de los glicéridos y en la formación de depósitos. Este efecto aumenta con el número de dobles enlaces en la cadena, lo que ha provocado que las plantas de biodiésel en Europa utilicen como materia prima mezclas de diferentes aceites vegetales (girasol, soja, colza, palma, etc.).



Finalmente un contenido bajo de glicerol es un requisito necesario en cualquier proceso de obtención de biodiésel, ya que trazas del mismo pueden taponar los inyectores de los motores durante la combustión. El glicerol se puede encontrar tanto libre como combinado (mono, di y triglicéridos no reaccionados). Obtener valores que cumplan las normativas en cuanto a glicerol libre ( $< 0,02\%$ ) requiere un cuidadoso proceso de eliminación del mismo desde el biodiésel mediante lavados sucesivos con agua. Esto genera grandes volúmenes de efluentes que, de no ser tratados pueden producir un severo impacto ambiental. Además, posteriormente es necesario realizar un exhaustivo proceso de secado con el fin de que el contenido de agua residual no supere las 500 ppm como establece las normas EN 14214 y ASTM 6751. Por tanto, el desarrollo de tecnologías alternativas que no involucren la utilización de agua para eliminar el glicerol residual, sin duda, contribuirían a mejorar su competitividad. Respecto a los mono, di y triglicéridos, los mismos afectan a la especificación de glicerol total, no modificando demasiado el punto de vertido, pero aumentando el punto de niebla.

#### ***1.4.5. Obtención de biodiésel***

El biodiésel, como se dijo anteriormente, es un combustible alternativo para máquinas de combustión interna. Su producción con total cumplimiento de las normas vigentes (EN 14214:2003 y/o ASTM 6751-07) es un verdadero desafío. Para obtener un biodiésel estándar acorde a ambas normas necesita

tener un 99,7% de FAME. Los triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) no convertidos, como así también el glicerol (Gly), el agua y otros compuestos indeseables pueden causar un significativo daño y pérdida de capacidad en los motores. Por lo tanto, una alta conversión y los pasos de purificación son lo más importante en la producción del biodiésel [19].

De acuerdo a lo comentado anteriormente se puede decir que en la actualidad, los problemas y desafíos tecnológicos más importantes del biodiésel, que impulsan las actividades de investigación y desarrollo de manera general, se relacionan con:

- 1) Ingeniería del proceso: en la actualidad muchos de los procesos de transesterificación existentes se basan en procesos continuos o discontinuos en reactores tanque agitados de mezcla completa que usan catálisis alcalina homogénea. Con objeto de disminuir el costo del proceso de producción, (cuyo principal inconveniente es el costo de la materia prima), de simplificar las etapas de separación y purificación de los productos (biodiésel y glicerol) y, en general, de optimizar el proceso, es necesario estudiar nuevos tipos de procesos, en especial, aquellos que permitan trabajar con materias primas de menor calidad y costo. Esto último es de crucial importancia pues el 80% del costo del biodiésel está relacionado al costo de la materia prima.

- 2) Refinación de bajo impacto ambiental: otro reto es conseguir un biodiésel de calidad que cumpla las actuales normativas evitando, en lo posible, los lavados con agua. Esto, como se ha mencionado anteriormente constituye un

serio inconveniente ambiental y económico, pues el agua de lavado debe ser tratada antes de realizar su vertido y esta operación encarece el proceso de producción.

A continuación revisaremos con más detalle los aspectos generales de cada uno de estos retos tecnológicos y cuales han sido las principales estrategias que se han emprendido, sin pretender realizar un estado del arte de las mismas, lo cual se deja para el apartado de introducción de cada uno de sus correspondientes capítulos.

#### ***1.4.5.1. Calidad de la materia prima a utilizar en el proceso***

A medida que la materia prima posee un mayor grado de refino, el proceso de obtención de biodiésel se simplifica y disminuye el costo del proceso, pero en cambio aumenta el costo de la materia prima, siendo necesario llegar a una situación de compromiso para seleccionar la opción más adecuada. El desarrollo de una tecnología que permita procesar de manera indistinta materias primas con diferentes grados de calidad es fundamental.

Los aceites vegetales se obtienen en general mediante una operación de acondicionamiento y prensado de las semillas. Se obtiene por un lado el aceite y por el otro una torta denominada expeller, que se utiliza en la preparación de alimentos balanceados para animales, debido a su riqueza proteica. Posteriormente, el aceite se somete a un proceso de refino consistente en las

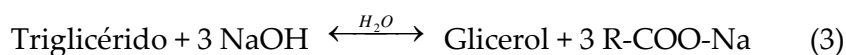
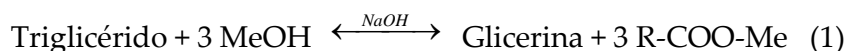
siguientes etapas: desgomado, neutralización, blanqueo o decoloración y desodorización.

El desgomado es el proceso de eliminación de sustancias hidratables o “gomas” (fosfolípidos) y otras impurezas del aceite, mediante el empleo de ácidos generalmente de tipo inorgánico. En el paso de neutralización se eliminan o neutralizan los ácidos grasos libres del aceite. Esto puede realizarse mediante la adición de álcalis (NaOH) o mediante destilación fraccionada al vacío (denominada a veces “refinación física”). El paso de blanqueo o decoloración del aceite consiste en un tratamiento con tierras adsorbentes, mediante el cual se eliminan las gomas residuales (fosfolípidos que no se eliminaron en la etapa de desgomado), los tocoferoles (sustancias que dan color al aceite), las clorofilas, y algunas sustancias que aportan olores y sabores desagradables (sales, jabones, ácidos grasos libres, metales, etc). En el tratamiento de desodorización (destilación al vacío con arrastre de vapor) se terminan de eliminar estos últimos. Las grasas de origen animal pueden ser sometidas a un proceso de refino similar al utilizado para los aceites vegetales. El costo del refino aumenta considerablemente el costo de la materia prima.

Veamos ahora cuales son los inconvenientes de utilizar una materia prima sin refinar. Las principales rutas o vías para producir biodiésel son la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los ácidos grasos libres que pueda contener el aceite vegetal o la grasa animal. La transesterificación, (Figura 1.1, ecuación 1), es el proceso químico que convierte

el éster de un ácido orgánico en otro éster del mismo ácido. En nuestro caso, un triéster es convertido en tres moléculas individuales de metiléster, formándose además una molécula de glicerol. El éster de metanol resultante es una molécula más pequeña, lo que mejora algunas de sus propiedades, en particular, la viscosidad.

Si el aceite o la grasa contienen ácidos grasos libres, estos pueden reaccionar con el catalizador básico produciendo jabones (ecuación 2), donde una molécula de agua es generada como subproducto. En presencia de agua (ya sea existente como impureza en la alimentación de triglicéridos o producida por la reacción 2), metanol (MeOH) y un catalizador básico como NaOH, el esquema de reacciones posibles es el siguiente [20]:



Donde:

R-COO-Me: mezcla de ésteres metílicos que conforma el biodiésel.

R-COO-Na: molécula de jabón.

El agua producida en la reacción 2, que aparece en el sistema por neutralización de los ácidos grasos libres o bien debido a un secado deficiente

de la materia prima, favorece la reacción 3, que conduce también a la formación de jabones. La formación de jabones, además de significar una pérdida de materia prima y por tanto del rendimiento, dificulta las etapas de separación y purificación del glicerol de la fase biodiésel, que se realizan tras la reacción. Consecuentemente, en materias primas que posean una alta acidez, este esquema reaccionante conduce a un bajo rendimiento del proceso, siendo la pérdida de rendimiento prácticamente igual al grado de acidez del aceite.

Por tanto, se puede concluir que la utilización de materias primas de menor calidad (con elevada acidez y agua) sin refinar, si bien reduce el costo de la misma, puede definir la viabilidad de un proceso de producción de biodiésel.

#### ***1.4.5.2. Procesos de obtención de biodiésel***

La elección de la tecnología de proceso de transesterificación, es decir la ingeniería de reacción a utilizar, depende de manera directa de la calidad de la materia prima (aceite).

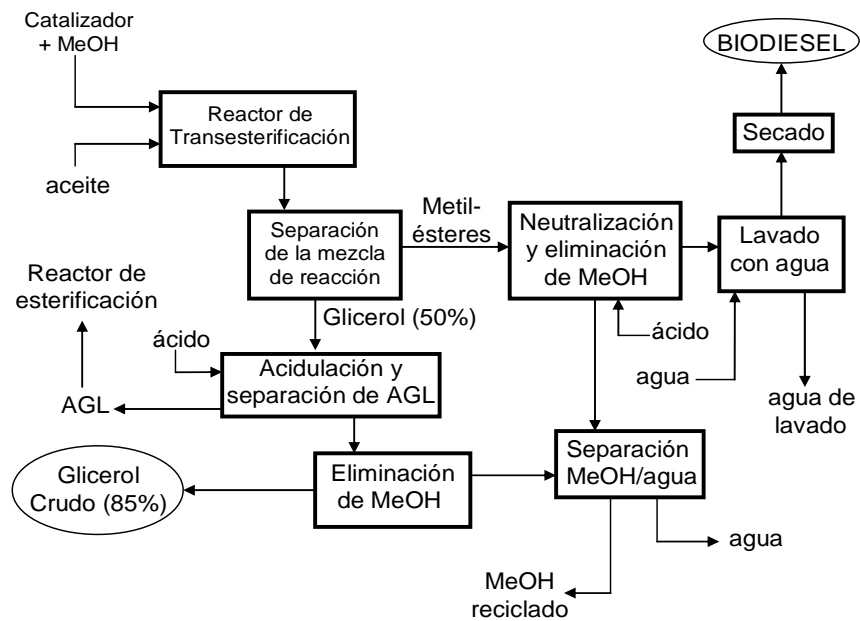
Los procesos de obtención de biodiésel se pueden clasificar en una primera instancia como catalíticos y no catalíticos. Dentro de los catalíticos podemos encontrar los que emplean catálisis alcalina [21, 22], ácida [23, 24] o enzimática [25, 26], pudiendo ser en todos los casos la catálisis homogénea o heterogénea. Los procesos que no utilizan catalizador se denominan “no catalíticos”. Los únicos procesos no catalíticos conocidos hasta el presente utilizan alcoholes en estado supercrítico [27, 28]. Pueden encontrarse

referencias bibliográficas de procesos para la transesterificación de triglicéridos desde comienzos de los años cuarenta (ver Tabla 1.4). La mayoría de ellos se basan en el uso tradicional de reactores de tipo tanque agitado, operando con catalizadores alcalinos homogéneos en condiciones suaves de reacción.

**Tabla 1.4:** Algunos procesos patentados relacionados con la producción de biodiésel

<b>Autor</b>	<b>Patente</b>	<b>Titular</b>	<b>Observaciones</b>
Bradshaw y col. (1944)	US 2.360.844	Du Pont(EEUU)	25-100 °C, 1-1,75 alcohol:aceite, 0,1-0,5% catalizador
Allen y col. (1945)	US 2.383.579	Colgate-Palmolive(EEUU)	Continuo, fase vapor
Keim (1945)	US 2.383.601	Colgate-Palmolive(EEUU)	Dos pasos, ácido-catalizada y luego álcali-catalizada
Trent (1945)	US 2.383.632	Colgate-Palmolive(EEUU)	Proceso continuo en fase vapor a baja presión
Tanaka y col. (1981)	US 4.303.590	LionCorp. (Japón)	Alcoholólisis de dos pasos para mejorar eliminación de impurezas
Stern y col. (1995)	US 5.424.466	Inst. Francaise du Pétrole (Fr.)	Elimina ácidos grasos libres por eterificación con glicerol
Soveran (1998)	US 5.705.722	Canmet-SRC (Canada)	Hidroprocesado de aceite en refinería para producir supercetano
Bradin (1996)	US 5.578.090	BRI (EEUU)	Eterificación del glicerol con olefinas para mejorar propiedades en frío
Noureddini (1999)	US 6.174.501	Univ. Nebraska (EEUU)	Eterificación con isobutileno para bajar viscosidad y punto de niebla
Hutchens y col. (1998)	US 5.707.923	Stratco (EEUU)	Transesterificado a 250 psi, 200 °F en continuo Stratco (tipo alquilato). Se acelera la reacción
Goto y col. (2004)	US 6.812.359	Sumitomo (JP)	Transesterificación en condiciones supercríticas. Condiciones: 245-350°C, 8-20MPa

Los primeros procesos utilizaron grasas y aceites refinados con catalizadores homogéneos alcalinos (NaOH, KOH) y consistían, en general, en los siguientes pasos (ver Figura 1.4):



*Figura 1.4: Esquema de un proceso clásico de obtención de biodiésel mediante catálisis homogénea básica [24]*

✓ Alimentación. el catalizador se disuelve en metanol mediante agitación vigorosa y la mezcla se transfiere posteriormente junto con el aceite al reactor de transesterificación, el cual posee una camisa para calefacción y un sistema de condensación y reflujo.

✓ Reacción y condiciones: se lleva a cabo entre 65-70 °C, utilizando vigorosa agitación y reflujo, durante 1,5-2 h. Como resultado de la reacción se



producen dos fases líquidas claramente diferenciadas: la fase metiléster (biodiésel) y la fase glicerol.

✓ Separación de fases: La fase glicerol es la más pesada y se separa tras varias horas de decantación por el fondo del reactor o en un decantador separado del mismo. El metanol y el catalizador son más solubles en la fase glicerol y la mayor parte de los mismos se elimina cuando la fase glicerol se separa de la fase biodiésel. Tras la separación, la fase biodiésel puede contener entre un 2 y un 4 % de metanol, por lo que es necesario recuperar este metanol, ya que la normativa especifica un nivel de alcohol residual muy inferior en el biodiésel final (< 0,2 %).

✓ Purificación (fase biodiésel): se realiza posteriormente el proceso de purificación de la fase biodiésel, mediante la neutralización con ácido y el lavado sucesivo con agua en dos o más etapas, con el fin de eliminar los restos de glicerol, catalizador y metanol. Entre los lavados sucesivos existe un período de decantación para separar la fase acuosa de la del biodiésel. Finalmente, se seca la fase biodiésel mediante destilación o centrifugación, con el fin de eliminar restos del agua utilizada en los lavados.

✓ Purificación (fase glicerol): por último, se realiza, con el fin de mejorar la economía del proceso global, la purificación y aprovechamiento tanto de la fase glicerol, la cual posee restos de catalizador, como del exceso de metanol, el cual es necesario recuperar para reutilizarlo en un nuevo proceso. Las operaciones se diferencian de un proceso a otro, pero en general, consisten en un primer

neutralizado del catalizador utilizando un ácido mineral (HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), con posterior separación de metanol y agua mediante destilación.

Como puede observarse, si bien la reacción de transesterificación es sencilla, el proceso se encarece debido a las etapas de separación y purificación que involucra, las cuales son necesarias para poder obtener un producto que cumpla con las normativas de calidad vigentes.

Freedman y col. [29] fueron de los primeros en realizar un estudio comparativo de catalizadores homogéneos ácidos y básicos (NaOCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Encontraron que la velocidad de reacción usando un catalizador básico era significativamente mayor que en el caso de utilizar uno ácido. El hecho fue corroborado luego por otros estudios en los cuales también se intentó aumentar la eficacia del proceso aprovechando el subproducto de reacción, como es el glicerol [30-34].

Otros datos adicionales que definen el proceso, como la relación metanol/aceite y la temperatura de reacción, también se han relacionado con la actividad del catalizador. Para catalizadores menos activos, se han propuesto temperaturas de reacción mayores o mayores relaciones metanol/aceite con el objeto de favorecer la reacción. Un resumen del comportamiento de los distintos catalizadores utilizados se puede ver en la Tabla 1.5.

Como se indicó anteriormente, una limitación del proceso clásico de obtención de biodiésel, homogéneo catalizado por álcali, es su sensibilidad a la pureza de la materia prima, puesto que no tolera contenidos relativamente altos

ni de ácidos grasos libres ni de agua, según puede observarse en la Tabla 1.5. El mismo demanda un grado de refinado muy importante de la materia prima, lo cual implica un mayor costo de la misma, limitando su competitividad y viabilidad económica.

*Tabla 1.5: Comportamiento de distintos tipos de catalizadores utilizados en transesterificación [29-34]*

Catalizador	Acido	Básico	Enzima
Actividad	Baja	Alta	Baja
Tipos	sulfúrico, sulfónico, HCl	NaOH, KOH, CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> , metóxido de Na	Lipasas (cándida antártica)
Efecto del agua	Bajo	(< 0,05 %). La reacción cambia a saponificación y disminuye la producción de éster	Ninguno
Efecto de ácidos grasos libres	Ninguno	(< 0,5 %). Deben ser eliminados previamente por neutralización	Ninguno
Miscibilidad	CH <sub>3</sub> OH disuelve ácidos	NaOH fácilmente se disuelve en CH <sub>3</sub> OH	-
Separabilidad	Se necesita una unidad de separación	Se necesita una unidad de separación	Catalizador sólido, no requiere separador. Reutilizable hasta 100 veces.
Relación molar metanol:aceite	30:1	6:1	< 2:1 (para evitar inhibición de lipasa)

Una solución es utilizar materias primas más baratas, como aceites y grasas de descarte, tanto domésticas como de industrias. Estas poseen precios bajos y poseen un volumen potencial suficiente como para justificar una planta para abastecer de combustible a mercados regionales. Estas grasas de descarte se caracterizan por presentar un elevado contenido de ácidos grasos libres. En la actualidad, se puede afirmar que no existen a nivel industrial procesos

robustos que transformen materias primas de baja calidad en biodiésel de manera competitiva y que cumpla las normas vigentes de calidad del producto.

El alto porcentaje de ácidos grasos libres (FFA), entre 5 y 30 %, presente en grasas de descarte o en aceites de fritura recuperados, se ha tratado de resolver de varios modos:

a) La neutralización de los FFA, previa a la transesterificación: factible, pero produce una pérdida neta de rendimiento si no se reciclan los jabones producidos.

b) La preesterificación de FFA con metanol o glicerol, catalizada por ácido (reacción lenta), seguida de transesterificación en medio alcalino (rápida).

c) La esterificación de FFA y transesterificación de triglicéridos simultáneas, catalizadas ambas reacciones por un sólido ácido.

La catálisis ácida no es tan efectiva como la alcalina, como se indicó anteriormente, y conduce a tiempos de reacción mucho mayores, lo cual se traduce en un mayor volumen de reactor. Los procesos catalizados por álcali (NaOH, KOH) o ácido ( $H_2SO_4$ ) necesitan, a su vez, de etapas de lavado para eliminar el catalizador. Este se usa para eliminar también el glicerol, lo que genera grandes volúmenes de efluentes (1-3 litros de agua de lavado/litro biodiésel) [35]. Si el lavado se realiza sin eliminar previamente el metanol remanente, es necesario destilar el metanol para poder reciclarlo.

La sustitución de los catalizadores homogéneos en la reacción de transesterificación por catalizadores heterogéneos ácidos o básicos, ha

despertado en los últimos años un enorme interés en la comunidad científica. Los trabajos publicados en la literatura científica indican, en general, que en los ensayos catalíticos de transesterificación de aceite de soja sobre sólidos ácidos (sulfato-zirconia, resinas, etc.), la actividad es mucho menor que la del proceso catalizado por NaOH y KOH [36,37]. Además, para alcanzar niveles de actividad comparables, son necesarias temperaturas cercanas a la temperatura crítica del metanol. Estos resultados preliminares han sido confirmados recientemente por investigadores japoneses [27]. En el caso de utilizar catalizadores heterogéneos básicos, se obtienen mayores velocidades de reacción, pero siempre menores que las obtenidas con catalizadores homogéneos, pudiendo presentar problemas de estabilidad por lixiviación [38, 39]. Además y en ambos casos, la calidad de la materia prima utilizada puede afectar de manera importante al comportamiento en reacción de los mismos.

Un proceso alternativo recientemente desarrollado en Japón [39] es la transesterificación en una etapa supercrítica, no catalítica. A altas temperaturas el metanol se encuentra en condiciones supercríticas ( $T_c = 239,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y forma una sola fase con los triglicéridos (TG), lo que no ocurre en los procesos de baja temperatura, salvo a conversiones superiores al 25 % [33]. Además, el metanol en estado supercrítico actúa como un potente reactivo de transesterificación, órdenes de magnitud más activo que el metanol subcrítico. Esto posee varias ventajas para el proceso:

1) Reaccionan tanto triglicéridos como ácidos grasos a velocidades comparables.

2) La fase homogénea elimina problemas de difusión.

3) Tolera grandes porcentajes de agua (los procesos catalíticos requieren eliminación del agua a la entrada o en etapas intermedias para evitar la desactivación).

4) Elimina la etapa de lavado de catalizador.

5) Produce conversiones completas a relaciones altas MeOH/TG.

6) El tiempo de reacción puede acortarse a pocos minutos.

Sin embargo, también presenta inconvenientes, entre los que podemos destacar los siguientes:

1) Opera a muy altas presiones (200-250 atm).

2) Las altas temperaturas producen altos costos en el proceso de calentamiento y enfriamiento.

3) La alta relación MeOH/TG produce elevados costos de evaporación del metanol residual (no reaccionado).

Se han sugerido soluciones tecnológicas a los problemas indicados [40, 41]. Dos reactores supercríticos en serie operando a relaciones molares MeOH/TG = 6-10, T=250-300 °C, P < 50 atm, y con separación intermedia de glicerol, producirían conversiones similares a la configuración de un reactor con MeOH/TG = 42. Esto significaría ahorros significativos en potencia de bombeo y robustez de equipos. La recuperación de calor sensible en intercambiadores

de doble tubo y la evaporación rápida adiabática del metanol permitiría disminuir apreciablemente los gastos de calentamiento y enfriamiento.

## **Capítulo 2**

### **Objetivos y metodología**



El **objetivo principal** del presente trabajo es el desarrollo de un proceso continuo de obtención de biodiésel con metanol supercrítico que pudiendo procesar materias primas de distinta calidad permita obtener un biocombustible que cumpla las exigentes normas de calidad. Para ello se pretende abordar el estudio de distintos temas relacionados al proceso supercrítico a los fines de definir de manera correcta las distintas etapas del proceso y posteriormente poder analizar la factibilidad técnica y económica de la metodología propuesta.

Para lograr este objetivo principal se han propuesto una serie de *objetivos parciales* como:

\* Estudiar el *método de transesterificación con metanol supercrítico*. Se analizará en un reactor cerrado sin agitación el efecto de distintas variables operativas sobre el producto final de reacción. Se estudiará el efecto de variables tales como el tiempo de reacción, temperatura, presión, relación molar metanol/triglicéridos (MeOH/TG), calidad de la materia prima (contenido de agua y acidez), etc., y como las mismas afectan la composición del producto final de reacción, el consumo específico de metanol y la economía del proceso. Se elegirán condiciones “suaves” de presión y temperatura a los fines de reducir costos operativos y de equipamiento y se tratará de optimizar las restantes variables tratando de reducir los tiempos de reacción necesarios que permitan obtener un producto que luego de un adecuado proceso de refino cumpla con los estándares de calidad exigidos.

\* Proponer un proceso continuo, integrado, para la producción de biodiésel, agregando a la etapa de reacción, las etapas de eliminación del metanol no reaccionado en evaporadores flash de funcionamiento adiabático y otras etapas de intercambio y recuperación de calor. Se analizará la factibilidad técnica y económica del proceso propuesto.

\* Estudiar el *proceso de purificación*. En función a los resultados obtenidos en el punto anterior se propondrá un proceso de refino final (que utilice adsorbentes sólidos) diferente al convencional (lavado), de manera que sea más benigno desde el punto de vista ambiental.

En cuanto a la **metodología** a emplear, se realizará la optimización de las condiciones de un proceso de producción de biodiésel basado en la transesterificación de triglicéridos con metanol en condiciones supercríticas ( $T > 239,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sin catalizador, y que sea tolerante a niveles altos de ácidos grasos libres y agua. El proceso deberá permitir procesar materias de origen variado con igual reactividad y a tiempos de reacción no muy largos. En cada caso el proceso propuesto deberá ser adecuado para producir un biodiésel que responda a las normas de calidad del mercado en cuanto a viscosidad, contenido de metilésteres, glicerol libre, metanol, acidez y agua.

De manera más concreta se llevarán a cabo los siguientes pasos:

(i) Se pondrán a punto las distintas técnicas analíticas previstas por las normas a los fines de hacer un seguimiento de los distintos factores que afectan la calidad del biodiésel.

(ii) Se obtendrán curvas de conversión total y rendimiento a distintos productos en función de la temperatura, presión y tiempo de reacción. Se propondrá un sistema de reacciones que ocurren en el reactor supercrítico que se ajuste a los resultados obtenidos.

(iii) Se estudiará en laboratorio y en reactor cerrado la evolución de las propiedades del producto de reacción (parámetros de calidad tales como contenido de FAME, contenido de glicerol, acidez, etc.) con el tiempo de reacción para distintas condiciones operativas y utilizando distintas materias primas.

(iv) Se realizará el estudio de las etapas de eliminación del metanol no reaccionado en evaporadores de funcionamiento adiabático y las etapas de intercambio y recuperación de calor mediante simulación, utilizando un software adecuado (Hysys 3.0). Se buscarán condiciones operativas que permitan obtener un producto que cumpla con lo especificado por las normas de calidad en cuanto a contenido de metanol y agua.

(v) Se abordará el refinado de las corrientes de biodiésel utilizando la adsorción sobre distintos sólidos porosos en operaciones en lecho empacado o en reactor de suspensión, con el fin de obtener un producto que cumpla las normas de calidad vigentes y además no requiera de la utilización de grandes volúmenes de aguas de lavado para su eliminación, los cuales pueden producir un severo daño ambiental. En función a la cantidad y tipo de impurezas que sea necesario eliminar del biodiésel obtenido, se propondrán y analizarán

distintos sólidos adsorbentes disponibles en el mercado, comparando su capacidad para retener las impurezas del biodiésel. Se determinará en cada caso las condiciones óptimas de operación (temperatura, presión, tiempo de contacto, etc.).

## **Capítulo 3**

### **Técnicas de análisis**

En este capítulo se van a describir las técnicas experimentales utilizadas realizándose una descripción detallada de los equipos de reacción y de las condiciones experimentales que se usaron para obtener las medidas de actividad, rendimiento a productos, concentración de especies en distintas fases y características fisicoquímicas de mezclas reaccionantes y productos. Igualmente se describirá en detalle el procedimiento experimental que se siguió en cada una de las técnicas de caracterización aplicadas, y se hará una breve descripción de su fundamento teórico cuando se considere oportuno. Este desarrollo se va a estructurar, por motivos prácticos, conforme a cada uno de los tres capítulos siguientes, y por tanto de la siguiente manera: 1) la preparación de biodiésel en condiciones supercríticas de metanol; 2) la purificación del biodiésel obtenido en el reactor de transesterificación, con objeto de lograr la calidad requerida para su comercialización, y especificada por la normativa vigente; y 3) la preparación, caracterización y medida de la reactividad de los materiales adsorbentes estudiados para eliminar los ácidos grasos libres excedentes.

El objetivo último perseguido en este capítulo es dar los detalles necesarios para que con los medios adecuados, se puedan reproducir los datos de este trabajo en otro laboratorio.

### ***3.1. Preparación y caracterización de reactivos y producto (biodiésel)***

En todos los casos, el biodiésel a ser caracterizado fue previamente preparado mediante transesterificación de materias primas grasas de origen animal o vegetal con metanol supercrítico, en ausencia de catalizador [1].

#### ***3.1.1. Reactivos empleados***

Los reactivos utilizados en los ensayos de transesterificación para la obtención de biodiésel fueron *materias primas grasas*, de origen animal y vegetal, de distintos niveles de calidad y *metanol*. Gas nitrógeno se usó como gas de purga del reactor antes de la reacción y como gas de stripping del metanol no reaccionado.

##### ***3.1.1.1. Materias primas grasas***

Las mismas pueden distinguirse por su distinto grado de calidad. Esta calidad esta asociada principalmente a su acidez.

1) *Aceite de soja refinado*: con muy bajo grado de acidez, suministrado por la empresa COTO S.A.C.I.F, elaborado en su planta. El aceite fue obtenido mediante un proceso de prensado en caliente y refino convencional (desgomado, neutralización con solución cáustica, lavado, deodorizado, bleaching, etc.).

2) *Aceite de pollo*: de alto grado de acidez y contenido de agua, este es un producto que se obtiene del tratamiento de las vísceras del pollo en autoclave. El aceite de pollo fue suministrado por Granjas Carnave S.A.

3) *Aceite usado en cocina*: de un bajo grado de acidez, esta materia prima fue colectada de un restaurante local.

En la Tabla 3.2 (pág. 25) se indican propiedades características de las grasas y aceites utilizados como materias primas.

#### **3.1.1.2. Metanol**

El metanol como reactivo para la reacción de transesterificación fue de calidad pro-análisis, (pureza >99,9 %) y fue suministrado por Cicarelli S.A.

#### **3.1.1.3. Nitrógeno**

El nitrógeno en estado gaseoso fue usado en caso de ser necesario como gas inerte en las distintas experiencias desarrolladas en el presente trabajo, éste fue suministrado por AGA, con calidad conforme a la Norma ISO-9002. Antes de su utilización fue purificado de trazas de oxígeno mediante un "Oxy-Trap" y secado haciéndolo pasar a través de un filtro de Tamiz Molecular compuesto por zeolita 5Å.

Nitrógeno U-N 50 ( $\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$ ;  $\text{O}_2 < 3 \text{ ppm}$ ;  $\text{C}_n\text{H}_m < 1 \text{ ppm}$ )



### ***3.1.2. Producción de biodiésel y equipo experimental***

#### ***3.1.2.1. Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas***

En este apartado se van a describir las características principales del método supercrítico usado para la obtención de biodiésel, como así también el equipamiento utilizado en las experiencias.

El biodiésel obtenido por el método supercrítico ha sido preparado mediante un proceso discontinuo de un paso de reacción, partiendo de los tres tipos de materias grasas descritas en el apartado 3.1.1: aceite de soja refinado, aceite de pollo y aceite de cocina usado. La reacción de transesterificación de las materias grasas con metanol supercrítico se realizó en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable, el cual se sitúa dentro de un horno calentado mediante una resistencia eléctrica accionada por un controlador de temperatura. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.1. El reactor consiste en un tubo cilíndrico de 15 cm de longitud y un diámetro interno de 2,1 cm, con 0,7 cm de espesor de pared. El volumen útil del reactor es de 50 cm<sup>3</sup>. En la tapa del reactor se dispone de una vaina donde se ubica una termocupla conectada al controlador de temperatura y un manómetro para medir la presión interior del recipiente. La tapa es una brida abulonada con sello de junta de PTFE.



*Figura 3.1. Equipo de reacción utilizado en la reacción de transesterificación con metanol supercrítico*

El procedimiento experimental seguido consta de los siguientes pasos:

- 1) Se carga el reactor con materia grasa y metanol en proporciones tales que aseguren una determinada relación molar previamente seleccionada (6 a 20). El volumen total cargado de ambos reactivos siempre fue un 70 % del volumen total del reactor (35 cm<sup>3</sup>). El volumen libre se purga con nitrógeno.
- 2) Se realiza un calentamiento rápido (10 °C min<sup>-1</sup>) hasta la temperatura de reacción seleccionada.
- 3) Se lleva a cabo la reacción a la temperatura seleccionada y controlada durante un tiempo preestablecido. Tanto durante la etapa de calentamiento como de reacción se registran datos de temperatura y presión.
- 4) Se retira el reactor del horno y se enfría el mismo rápidamente en un baño de hielo, con el fin de detener la reacción.

5) Una vez frío el reactor, se abre y se descarga el contenido del mismo en una probeta, pesando y registrando la masa del producto obtenido (masa intermedia).

6) Luego se coloca este producto en un equipo de destilación atmosférico (ver Figura 3.2) para eliminar el metanol residual (y demás productos volátiles) de la fase oleosa. En el siguiente apartado se dan detalles del equipamiento y la técnica utilizada.

7) Una vez eliminado el metanol residual, se enfría y se extrae la fase oleosa residual del balón destilador. El metanol y demás compuestos volátiles se condensan y recuperan a la salida del condensador. Se pesan ambas fracciones y se les realiza una caracterización completa utilizando las técnicas adecuadas de análisis, las cuales serán descritas más adelante.

Además de realizar corridas en donde la materia prima es una materia grasa, se realizaron otras donde la materia prima fue glicerina anhidra. El objetivo de estas corridas fue el de estudiar el efecto de la reacción en condiciones supercríticas sobre el glicerol, evitando la interferencia de la materia oleosa y sus productos de reacción.

### ***3.1.2.2. Eliminación de metanol residual***

Es necesario que el metanol no reaccionado sea eliminado del producto final, reduciendo su contenido hasta el valor indicado por las normas de calidad. Un contenido elevado de metanol en el biodiésel final afecta la

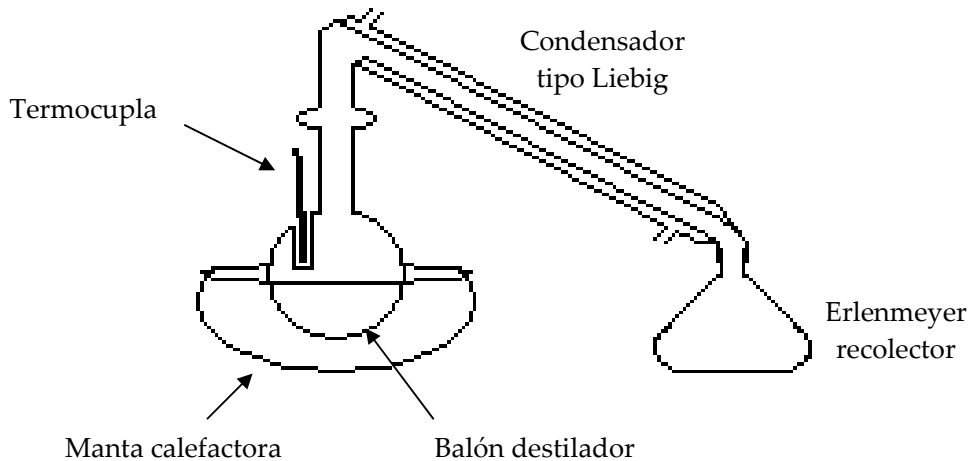
economía del proceso y el transporte y almacenamiento del mismo puesto que reduce de manera notable el punto de ignición (flash point), incrementando los costos de seguro. Para lograr esta separación se utilizó un equipo de destilación atmosférica.

El equipo que se muestra en la Figura 3.2 está compuesto por: una manta calefactora, un balón destilador y un condensador tipo Liebig refrigerado con agua. El balón destilador, al igual que el condensador, es de vidrio y posee una vaina que aloja una termocupla conectada a un controlador de temperatura (ver Figura 3.3).

Se coloca el producto de la reacción de transesterificación en el balón, se conecta el balón al condensador y se procede a calentar, haciendo circular agua por el condensador, para que la separación se lleve a cabo. El metanol y los productos volátiles que pudieran estar presentes se recogen en un erlenmeyer a la salida del condensador. Cuando la temperatura del balón alcanza los 100 °C se da por terminada la operación. El proceso insume un tiempo total de 45 a 60 minutos aproximadamente. Al finalizar la destilación, se pesan los productos obtenidos tanto en el balón (fase éster) como en el erlenmeyer (fase alcohólica), con el fin de obtener los datos para la realización del balance de masa.



*Figura 3.2. Equipo de destilación utilizado para separar el metanol residual.*



*Figura 3.3. Esquema del equipo de destilación utilizado para separar el metanol residual.*

El producto residual existente en el balón luego de la destilación de metanol es lo que llamamos biodiésel, el cual es sometido a una caracterización completa. Esta caracterización nos permite planificar los sucesivos pasos de refinado necesarios para que el mismo sea un combustible que cumpla con las exigentes normas de calidad y por lo tanto sea apto para la comercialización. Los métodos para la caracterización se describen más adelante.

La fase alcohólica obtenida en el erlenmeyer también es sometida a una caracterización a los fines de determinar el contenido de metanol y de identificar la presencia de otros compuestos volátiles que se puedan producir en el reactor supercrítico.

### ***3.1.2.3. Consumo específico de metanol***

Con el fin de realizar un balance de metanol los productos de reacción fueron transferidos a una unidad de destilación atmosférica. El metanol no reaccionado y otros compuestos volátiles que forman parte de la fracción liviana de la mezcla de productos fueron separados en este aparato usando un hervidor que calienta la mezcla hasta 100 °C y una temperatura de condensador de 15 °C. El tiempo de destilación fue de 45 a 60 minutos, tiempo suficiente para producir la separación. Como se dijo anteriormente, ambas fases, éster y alcohólica, fueron pesadas. La fase rica en biodiésel fue reposada durante varias horas para que las fases glicerol y aceite se separen. La fase superior, es decir el biodiésel, fue separada para analizar.

### ***3.1.3. Métodos de caracterización de biodiésel. Control de calidad***

Hay normas que describen los procedimientos para cuantificar las propiedades del biodiésel. Las determinaciones realizadas en este trabajo de tesis se realizaron de acuerdo a dichas normas. En la Tabla 3.1 se indica la

propiedad y la norma empleada para su evaluación. En los próximos apartados se describen en detalle cada determinación realizada.

**Tabla 3.1.** Normativas aplicadas para determinar las propiedades del biodiésel.

<b>Propiedad</b>	<b>Normativa aplicada</b>	<b>Apartado</b>
Contenido de agua, mg /kg	EN ISO 12937 / ASTM D 2709	3.1.3.1
Contenido de acidez, % (m/m)	EN 14104 y ASTM D 664	3.1.3.2
Contenido de metilésteres, % (m/m)	EN 14103	3.1.3.3
Densidad a 15°C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675	3.1.3.4
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104 / ASTM D 445	3.1.3.5
Índice de yodo, adim.	EN 14111	3.1.3.6
Contenido de metanol, % (m/m)	EN 14110	3.1.3.7
Glicerol libre, % (m/m)	EN 14105 / ASTM D 6584	3.1.3.8
Glicerol combinado, % (m/m)		
Mono, di, triglicéridos, % (m/m)	EN 14105	3.1.3.8
Cenizas sulfatadas, % (m/m)	EN ISO 3987 / ASTM D 874	3.1.3.9
Índice de cetano	ASTM D 4737	3.1.3.10

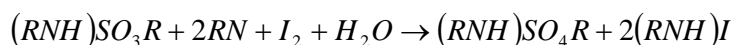
m: masa

### **3.1.3.1. Contenido de agua**

Las determinaciones de contenido de agua se realizaron en muestras de materia prima (aceites) y productos, mezcla de biodiésel, productos intermedios de transesterificación y productos de reacciones colaterales. Los productos intermedios de transesterificación son monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos. Los productos de reacciones colaterales serán estudiados más adelante. Luego, los productos básicos de reacción son metilestéres de ácidos grasos (componentes principales del biodiésel), triglicéridos y metanol sin reaccionar, monoglicéridos, diglicéridos y glicerina.

Estas determinaciones se realizaron en un equipo de valoración potenciométrica tipo Karl Fisher, provisto de un electrodo, una bureta de valoración y un medidor de voltaje marca Altronix TPXII. Las mismas se realizaron de acuerdo a las normas EN ISO 12937 y ASTM D 2709, que describen tanto el equipo como la forma de realizar el análisis.

El método se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en un medio acuoso. Karl Fischer descubrió que esta reacción podría ser modificada para utilizarse en la determinación de agua en un sistema no acuoso conteniendo un exceso de dióxido de azufre. Las reacciones químicas involucradas son las descritas a continuación:



*ROH*: alcohol, *RN*: base

Durante la medición se genera de forma electroquímica yodo (mediante la oxidación del ión yoduro en el electrodo de generación) que junto con el dióxido de azufre y en presencia de un alcohol (generalmente metanol) y una base, reaccionan con el agua.

### **3.1.3.2. Contenido de acidez**

Las determinaciones de contenido de acidez, tanto de los aceites y grasa como del biodiésel, se realizaron utilizando una técnica de valoración volumétrica con una solución normalizada de NaOH. El punto final de la



valoración se determina con un indicador ácido/base. La metodología utilizada es la indicada para determinar el número de neutralización para biodiésel (normas EN 14104 y ASTM D 664).

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- ✓ Solución de NaOH 0,1N en agua destilada.
- ✓ Solución solvente: solución de tolueno:alcohol isopropílico (50:50) (v:v).
- ✓ Solución indicadora: 0,2 g de timolfenolftaleína en 50 cm<sup>3</sup> de solución solvente.

El procedimiento de la determinación es el siguiente: se pesan aproximadamente 10 g de muestra y se colocan en un erlenmeyer, se añaden 75 cm<sup>3</sup> de solución solvente y se agita con el fin de homogeneizar la mezcla. Posteriormente se adicionan unas gotas de indicador y se procede a valorar con la solución de NaOH 0,1N contenida en una bureta. La operación se realiza con agitación manual.

Los resultados se pueden expresar de dos formas:

- ✓ Índice de acidez (mg KOH/g de muestra):

$$ia = \frac{V_{NaOH} * 0,1 * 56,2}{W}$$

- ✓ Acidez libre (% g ácido oléico/100 g de muestra):

$$A = \frac{V_{NaOH} * 0,1 * 28,2}{W}$$

Donde:

$V_{NaOH}$ : volumen gastado de solución de NaOH 0,1N en mililitros.

W: peso de muestra en gramos.

### **3.1.3.3. Contenido de metilésteres**

Estas determinaciones se realizaron sobre muestras de producto final obtenido (biodiésel) de acuerdo a la norma EN 14103. La técnica es cromatográfica y requiere el uso de un estándar interno que es el heptadecanoato de metilo (Fluka, > 99%), del que se prepara una solución patrón de n-heptano (Fluka, > 99%), con una concentración de 10 mg ml<sup>-1</sup>. Se utiliza este compuesto ya que no se encuentra de manera natural en aceites vegetales y en la mayoría de las grasas animales. Las muestras para análisis se prepararon de la siguiente manera: se colocaron aproximadamente 250 mg de la muestra de biodiésel en un vial de 10 ml provisto de tapa a rosca para asegurar hermeticidad, al que se agregaron 3 ml de la solución patrón de heptadecanoato de metilo.

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX, provisto de un detector FID. Se utilizó una columna capilar de sílice fundida marca Zebron ZB-Wax (Phenomenex), de 30m x 0,53 mm de diámetro interno y 1 µm de espesor de film. Las muestras fueron inyectadas de forma manual, realizándose la adquisición y el procesamiento de datos de manera automática.

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las siguientes:

- ✓ Temperatura de columna: 190 °C.

- ✓ Temperatura del detector: 250 °C.
- ✓ Temperatura del inyector: 250 °C.
- ✓ Gas de arrastre: nitrógeno (3 ml min<sup>-1</sup>).

El tiempo total de análisis fue de 10 min y el contenido de metilésteres se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%ME = \frac{(100 - \%A_{HDM}) V_{HDM} C_{HDM}}{\%A_{HDM} W_{muestra}} 100$$

Donde:

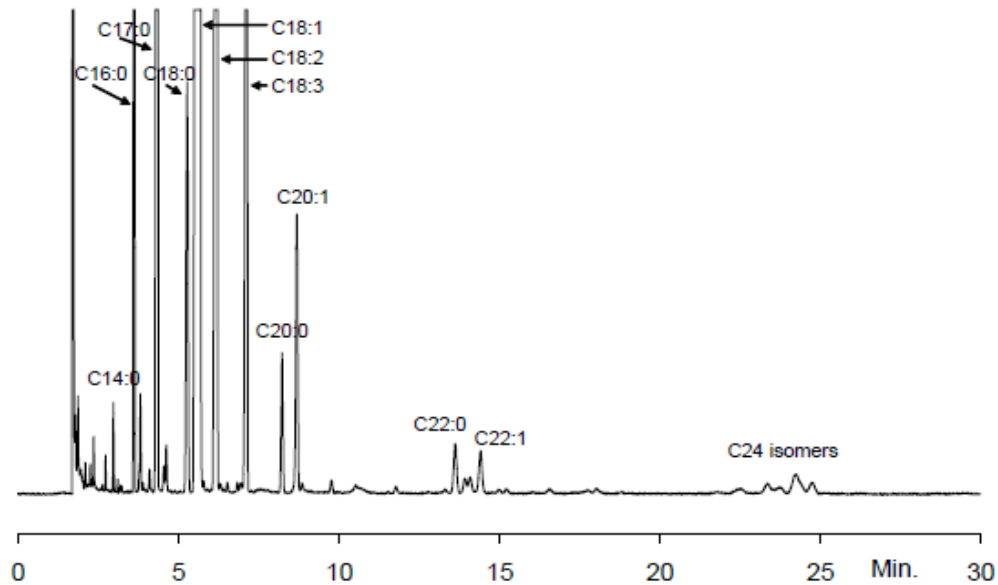
$\%A_{HDM}$ : es el porcentaje de área registrada correspondiente al pico de heptadecanoato de metilo.

$V_{HDM}$ : es el volumen de heptadecanoato de metilo en mililitros (3 ml).

$C_{HDM}$ : es la concentración de heptadecanoato de metilo en g ml<sup>-1</sup> (10 mg ml<sup>-1</sup>).

$W_{muestra}$ : masa de la muestra en miligramos (250 mg).

En la Figura 3.4 se muestra un cromatograma típico que se obtiene cuando se realiza ésta determinación.



*Figura 3.4. Análisis cromatográfico de una muestra de biodiésel [2]*

#### 3.1.3.4. Determinación de densidad

Las determinaciones de densidad se realizaron tanto a muestras de materias primas como a productos finales obtenidos, según la siguiente técnica, tomada de la norma EN ISO 3675: se colocan 10 ml de muestra en un matraz aforado de esa capacidad y posteriormente se sumerge el mismo en un baño termostático de agua a 40 °C, se deja reposar 15 minutos, se vuelve a llevar a volumen de ser necesario y luego se pesa el conjunto matraz-muestra.

La densidad se calcula de la siguiente manera:

$$\rho \text{ (g/l)} = \frac{W_{\text{muestra}}}{10}$$

$$W_{\text{muestra}} = W_{\text{matraz-muestra}} - W_{\text{matraz}}$$

Donde:

$W_{\text{muestra}}$ : es la masa de la muestra en mg.

$W_{\text{vaso-muestra}}$ : es la masa del conjunto vaso-muestra en mg.

$W_{\text{matraz}}$ : es la masa del matraz en mg.

### ***3.1.3.5. Determinación de viscosidad cinemática***

Se realizaron determinaciones de viscosidad cinemática a muestras de materias primas (aceites) y producto final (biodiésel). Estas determinaciones se llevaron a cabo utilizando un viscosímetro Cannon-Fenske (Cannon Instrument Co) a una temperatura de 40 °C y de acuerdo con la norma ASTM D445.

La muestra a analizar se coloca en el viscosímetro que se sumerge en un baño de agua termostatzado a 40 °C, se deja en esas condiciones durante 15 minutos para asegurar que la muestra llegue a esa temperatura. Luego se toma una propipeta con la que se eleva la muestra en el viscosímetro, se extrae la propipeta y la muestra comienza a descender a través de un orificio calibrado, se toma el tiempo que demora la misma en caer y con ese dato se calcula la viscosidad de la siguiente manera:

$$\mu \text{ (cSt)} = f \theta$$

Donde:

$\mu$ : es la viscosidad en centistokes (cSt).

$f$ : es una constante del instrumento que depende de la capacidad del mismo. Para el viscosímetro número de serie 50 la constante es  $0,004 \text{ cSt}\cdot\text{s}^{-1}$  y para el 150 la misma es  $0,035 \text{ cSt s}^{-1}$ .

$\theta$ : es el tiempo en segundos (s) que demora la muestra en descender.

### ***3.1.3.6. Determinación del Índice de Yodo***

Las medidas de índice de yodo se realizaron a muestras de las distintas materias primas utilizadas y al producto final, es decir al biodiésel, de acuerdo con la norma AOCS Cd 1-25. El índice de yodo es una medida directa del grado de insaturación de un determinado compuesto, en este caso de los ácidos grasos constitutivos de los triglicéridos de la grasa o el aceite utilizado.

La determinación se realiza según el siguiente procedimiento: Se pesa la muestra con precisión de  $0,1 \text{ mg}$ ; el peso de la misma varía en función del índice de yodo previsto.

Se introduce la muestra en un erlenmeyer de  $500 \text{ ml}$ . Se añaden  $20 \text{ ml}$  del solvente (tetracloruro de carbono, Cicarelli,  $>99,0\%$ ). Se agregan exactamente  $25 \text{ ml}$  del reactivo de Wijs, se tapa el matraz, se agita el contenido y se lo deja reposar al abrigo de la luz durante una hora.

Se prepara del mismo modo un ensayo en blanco con el solvente y el reactivo, pero sin la muestra bajo análisis. Posteriormente, se agrega a cada uno de los matraces  $20 \text{ ml}$  de solución de yoduro potásico (Cicarelli,  $>99,0\%$ ) en agua al  $10\%$  y  $150 \text{ ml}$  de agua. Por último, se valora con una solución de

tiosulfato sódico (Cicarelli, >99,0%) 0,1 N hasta que haya desaparecido casi totalmente el color amarillo producido por el yodo. Se añaden unas gotas de engrudo de almidón, la solución toma un color azulado y se continúa la valoración con agitación intensa hasta el momento preciso en que desaparezca el color azul.

El índice de yodo (IV por sus siglas en inglés) se expresa del siguiente modo:

$$IV = \frac{12.69 c (V_1 - V_2)}{W}$$

Donde:

c: concentración exacta, expresada en moles por litro, de la solución volumétrica patrón de tiosulfato sódico utilizada.

V<sub>1</sub>: valor numérico del volumen, expresado en mililitros, de la solución de tiosulfato sódico utilizada para el ensayo en blanco.

V<sub>2</sub>: valor numérico del volumen, expresado en mililitros, de la solución de tiosulfato sódico utilizada para la determinación.

W: valor numérico del peso, expresado en gramos, de la muestra problema.

Las determinaciones se realizaron por duplicado. Se toma como resultado la media aritmética de las dos determinaciones, siempre que se cumpla el requisito de repetitividad (la diferencia absoluta entre los resultados

de dos análisis individuales no debe ser superior a 3 g de yodo/100 g muestra en más de un caso por cada 20 determinaciones).

#### ***3.1.3.7. Contenido de metanol***

Estas determinaciones se realizaron sólo a los productos obtenidos luego de la eliminación del metanol residual (biodiésel final), el objetivo es determinar la efectividad de la eliminación de metanol, como así también determinar si la concentración del mismo se encuentra por debajo del máximo que permite la norma (0,2%). La determinación se efectuó de acuerdo a la norma correspondiente, EN 14110.

Se utiliza una técnica de "head space" con cromatografía gaseosa que requiere el uso de un estándar interno que es el alcohol isopropílico (Ciccarelli, > 99%). Las muestras para análisis se prepararon de la siguiente manera: se coloca aproximadamente 1 ml de la muestra de biodiésel previamente pesado en un vial de 10 ml provisto de tapa de rosca y septum para asegurar hermeticidad. Se agregan 5 µl de alcohol isopropílico y se procede a cerrar cuidadosamente. Posteriormente se lleva el vial a un baño de agua termostaticado a 80 °C durante 45 minutos. Se extrae el vial y se muestrea la fase gas con jeringa para inyección cromatográfica de gases. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX, provisto de un detector FID. Se utilizó una columna capilar de sílice fundida marca Zebron ZB-Wax (Phenomenex), de 30m x 0,53 mm de diámetro interno y 1 µm de



espesor de film. Las muestras fueron inyectadas de forma manual, realizándose la adquisición y el procesamiento de datos de manera automática.

Las condiciones utilizadas en la cromatografía fueron las siguientes:

- ✓ Temperatura de columna: 40 °C (isotérmica).
- ✓ Temperatura del detector: 300 °C.
- ✓ Temperatura del inyector: 275 °C.

El contenido de metanol se determinó con la siguiente ecuación:

$$\% MEOH = \frac{RA \cdot f \cdot \rho_{MeOH} \cdot V_{IPA}}{1000 \cdot W_{BIO}} \cdot 100$$

Donde:

RA: es la relación de áreas del metanol y el alcohol isopropílico

( $RA = A_{MeOH} / A_{IPA}$ )

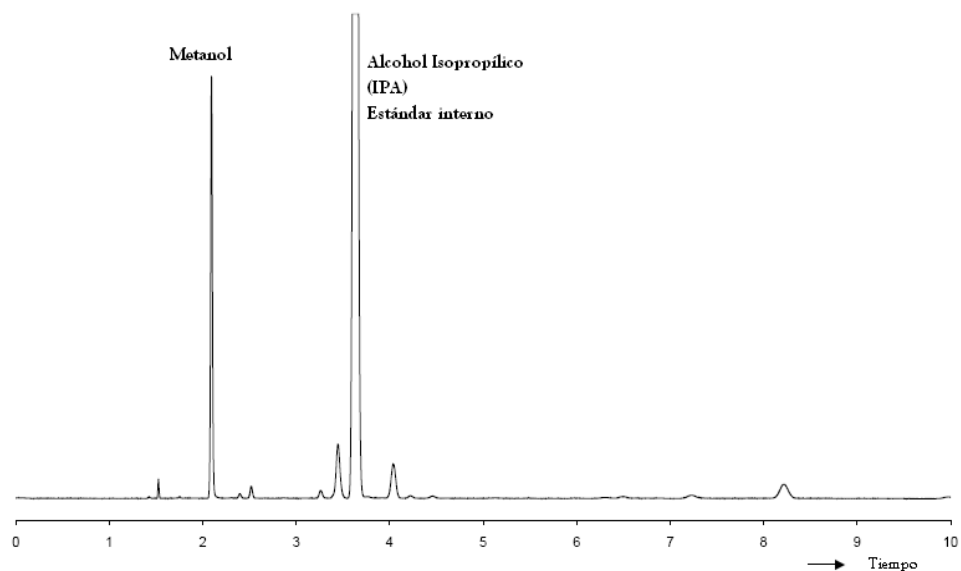
$f$ : es el factor de calibrado ( $f=0,902$ ).

$\rho_{MeOH}$ : es la densidad del MeOH ( $\rho_{MeOH} = 0,78 \text{ mg ml}^{-1}$ )

$V_{IPA}$ : es el volumen de alcohol isopropílico en microlitros ( $V_{IPA}=5 \text{ }\mu\text{l}$ )

$W_{BIO}$ : es la masa de la muestra analizada de biodiésel en gramos.

En la Figura 3.5 se muestra un cromatograma típico, en el que se pueden observar los picos correspondientes a metanol y alcohol isopropílico.



*Figura 3.5. Cromatograma típico obtenido de una muestra de biodiésel incluyendo compuestos volátiles no conocidos [3]*

### **3.1.3.8. Contenido de glicéridos totales y glicerol libre**

La concentración de glicéridos totales y glicerol libre se determinó en las muestras de biodiésel final según la metodología de Plank y Lorbeer [4] que es la adoptada por las normas ASTM 6751 (método D 6584) y la EN 14214 (método EN 14105).

La técnica es cromatográfica y demanda el uso de estándares internos tanto para glicerol como para los glicéridos totales (monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos). La metodología empleada se describe a continuación.

Se prepararon soluciones patrones de los estándares utilizando piridina (Merck, 99,9 %) como solvente: i) 1,2,4-butanotriol (Fluka, > 95 %) con una concentración de 4,07 g l<sup>-1</sup> utilizado como estándar interno de glicerol y ii)

tricaprin (Fluka, > 99 %) de concentración 10 g l<sup>-1</sup>, utilizado como estándar interno para los glicéridos.

Las muestras para análisis se prepararon de la siguiente manera: en un vial de 10 ml provisto de tapa de rosca y septum para asegurar hermeticidad, se adicionaron 50 µl de solución patrón de 1,2,4-butanotriol y 30 µl de solución patrón de tricaprin a 100 µl de la muestra de biodiésel en análisis. Luego se adicionaron 300 µl de N-methyl-N-trimethyl-silyl-trifluoro-acetamida (MSTFA) (Aldrich) (reactivo sililador) al vial y se procede a cerrar el mismo. Se deja reaccionar durante 30 min en baño de agua termostaticado a 70 °C, luego se agregan 8 ml de n-heptano (Merck, >99,5 %).

En cuanto a los análisis, se realizaron en un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX, equipado con inyector *on column* y detector FID. Se utilizó una columna capilar de sílice fundida marca Zebron ZB-5 (Phenomenex), de 25 m x 0,25 mm de diámetro interno. Las muestras fueron inyectadas de forma manual, realizándose la adquisición y el procesamiento de datos de manera automática. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre, con un caudal de 3 ml min<sup>-1</sup>. La temperatura del detector fue de 370 °C. La duración del análisis fue de 30 min. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: T<sub>i</sub>= 50 °C; t<sub>i</sub>= 1 min; r<sub>1</sub>= 15 °C min<sup>-1</sup>; T<sub>1</sub>= 180 °C; t<sub>1</sub>= 0 min; r<sub>2</sub>= 7 °C min<sup>-1</sup>; T<sub>2</sub>= 230 °C; t<sub>2</sub>= 0 min; r<sub>3</sub>= 30 °C min<sup>-1</sup>; T<sub>3</sub>= 300 °C; t<sub>3</sub>= 20 min.

Para determinar el contenido de glicerol total se hace uso de la siguiente fórmula, en donde el contenido se expresa en % (m/m).

$$GT(\%) = GL(\%) + [0,2591 MG(\%) + 0,1488 DG(\%) + 0,1044 TG(\%)]$$

Donde:

GT: contenido de glicerol combinado en %.

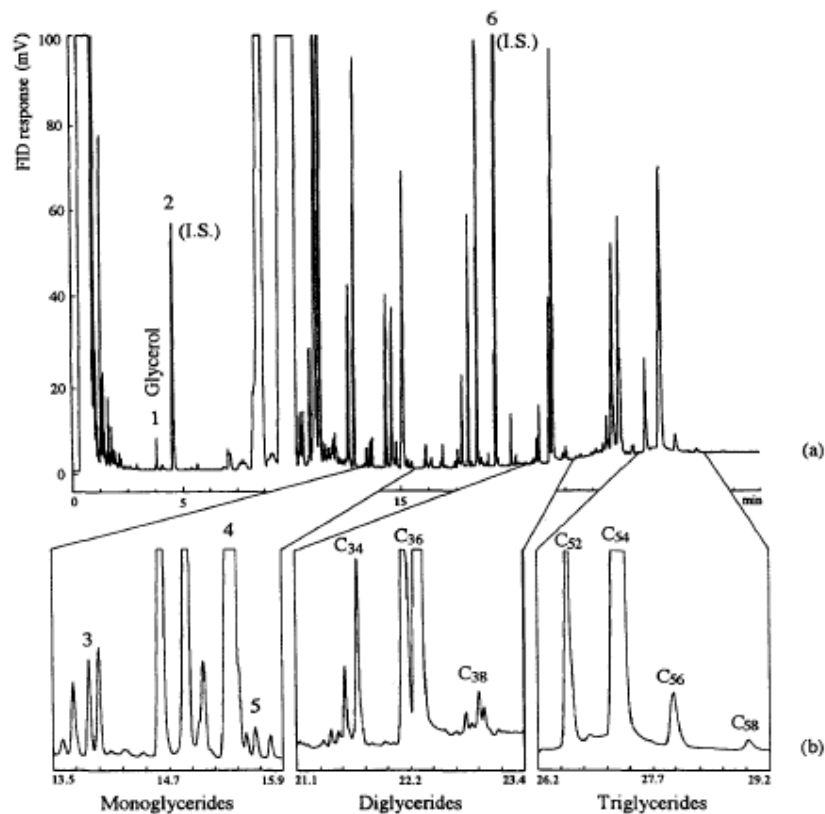
GL: contenido de glicerol libre en %.

MG: contenido de monoglicéridos en %.

DG: contenido de diglicéridos en %.

TG: contenido de triglicéridos en %.

En la Figura 3.6 se muestra un cromatograma típico, en el que se incluye la asignación de los distintos picos a los compuestos correspondientes.



**Figura 3.6.** Análisis cromatográfico de una muestra de biodiésel sililado. Asignación de picos: (1) glicerol; (2) 1,2,4-butanotriol; (3) monopalmitato; (4) monooleína, monolinoleína, monolinolenina; (5) monoestearina; (6) tricaprín; C<sub>34</sub>-C<sub>38</sub>: diglicéridos de

*34, 36 y 38 átomos de carbono; C<sub>52</sub>-C<sub>58</sub>: triglicéridos de 52, 54, 56 y 58 átomos de carbono.[5]*

### **3.1.3.9. Contenido de cenizas sulfatadas**

Se realizaron medidas de cenizas sulfatadas en muestras de biodiésel final, según la metodología indicada por las normas EN ISO 3987 y ASTM D 874. La determinación de cenizas sulfatadas es una medida directa del contenido residual de metales que puede contener el biodiésel final. Esta determinación es especialmente importante cuando el biodiésel se obtiene de manera convencional mediante transesterificación alcalina con NaOH o KOH como catalizadores y es una medida directa de la efectividad de la metodología utilizada para eliminar los mismos. En nuestro caso y al ser el proceso no catalítico, la determinación es solamente a los fines de asegurar el cumplimiento de los niveles exigidos por normas.

El procedimiento utilizado es el siguiente: se toma un crisol previamente pesado donde se coloca la muestra analizar, se pesa nuevamente a los fines de determinar el peso de la muestra (W). Posteriormente se comienza a calentar sobre una placa caliente o mechero de gas, hasta producir un quemado suave y total de la muestra. La velocidad de quemado debe ser uniforme y moderada. Se quema la muestra hasta que no se observa generación de humo. Luego se suspende el calentamiento y se procede a enfriar a temperatura ambiente, luego de lo cual se humedece totalmente el residuo con ácido sulfúrico (gota a gota).

Suavemente se calienta el crisol, evitando salpicaduras y se continúa calentando hasta que no se producen más humos.

Se coloca el crisol en una mufla eléctrica, se calienta hasta 775 °C y se mantiene esta temperatura durante 30 minutos, para producir la combustión del carbón. Se extrae el crisol de la mufla una vez frío y se procede a pesar. Es conveniente además realizar un blanco de ácido sulfúrico para determinar si este contiene cenizas.

El porcentaje de cenizas se determina con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ masa de cenizas sulfatadas} = \frac{w}{W} 100$$

Donde:

w: gramos de cenizas sulfatadas

W: gramos de muestra

### **3.1.3.10. Índice de Cetano**

Así como el número de octano mide la capacidad de resistencia a la autoignición de la gasolina (capacidad antidetonante), el índice de cetano por el contrario mide la capacidad de autoignición de un combustible diésel. La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos: Cetano (n-hexadecano) y Heptametilnonano. El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice

de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diésel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613).

La determinación del índice de cetano (IC) se realizó mediante el uso de la norma ASTM D 976-91. La misma hace uso de una ecuación aproximada:

$$IC_{calc} = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2$$

Donde:

*D*: Densidad a 15 °C en g ml<sup>-1</sup> determinada mediante el método D 1298.

*B*: temperatura media de ebullición en °C correspondiente a destilación subatmosférica del combustible diésel (ASTM D2887) expresada en temperatura equivalente atmosférica de acuerdo a los métodos de conversión de la API

Este procedimiento de “estimación” del índice de cetano se considera sólo apropiado para hidrocarburos provenientes del petróleo, pero se utiliza para comparar distintas muestras de biodiésel en forma relativa, ya que la correlación se basa correctamente en la relación entre la volatilidad y la capacidad detonante.

#### **3.1.4. Propiedades de las materias primas y productos**

Mediante las técnicas descritas en el apartado 3.1.3 se determinaron las propiedades de las materias primas y productos obtenidos, con el fin de realizar un seguimiento de las reacciones y una evaluación de las condiciones de las

mismas, y con estos resultados explicar que sucede dentro del reactor de transesterificación.

En la Tabla 3.2 se indican algunas propiedades de las materias primas utilizadas.

*Tabla 3.2. Propiedades de las materias primas utilizadas*

Aceite	Contenido de agua (ppm)	Acidez (%)	Índice de Yodo	Color
Soja refinado	500	0,14	127	Amarillo
Pollo	1800	24	100	Marrón oscuro
Cocina usado	1100	0,23	116	Marrón claro
Metanol	600	0,001	-	-

Se observa que los aceites de origen vegetal presentan valores de acidez bajos, mientras que el de origen animal posee un valor muy elevado. En cuanto al contenido de agua el aceite de soja posee un valor bajo, pero el de cocina y el de pollo poseen contenidos elevados. Los contenidos de acidez y agua elevados imposibilitan, sin la realización de un tratamiento previo, la utilización de la transesterificación en medio homogéneo catalizada por álcali, para producir biodiésel por el método clásico. No existe impedimento en el caso de la transesterificación no catalítica con metanol supercrítico.

### **3.2. Análisis del metanol recuperado**

Como se ha explicado anteriormente, en el apartado 3.1.2.2, el producto obtenido en el reactor de transesterificación es llevado a un equipo de



destilación atmosférico, a los fines de eliminar el metanol residual. De este equipo egresan dos fases: una fase rica en FAME (biodiésel) y otra rica en metanol.

Según la estequiometría de la reacción de transesterificación clásica, se debería obtener un 10% de glicerol en el reactor, pero esto no ocurre al utilizar metanol supercrítico. Por lo tanto se debe determinar que ocurre con el glicerol. Para esto, se analizaron muestras de la fase metanol, luego de la destilación atmosférica. Este análisis se llevó a cabo en un equipo GC-MS.

La fase metanol analizada corresponde a la fase polar obtenida en una reacción de aceite de soja refinado en las siguientes condiciones de reacción supercrítica:  $R=20$ ,  $T=280^{\circ}\text{C}$ ,  $\theta=60$  minutos.

Además de la corrida descrita anteriormente se realizó otra corrida en la que la materia prima utilizada fue glicerol anhidro, para evaluar si éste reacciona o se descompone en las condiciones utilizadas y para analizar que compuestos se obtienen como productos de estas supuestas reacciones secundarias. Las condiciones de estas corridas fueron:  $R'=15$  (donde  $R'$  es la relación molar de metanol a glicerol),  $T=280^{\circ}\text{C}$ ,  $\theta=60$  minutos. Cabe aclarar que los resultados de las corridas realizadas con glicerina fueron muy similares a los obtenidos con aceite de soja refinado por lo que solo se muestran los de este último.

La identificación de los compuestos se realizó mediante la utilización de dos técnicas:

✓ Comparación manual de espectros: Se efectuó la búsqueda de los posibles compuestos que podían aparecer en esa fase, se buscaron sus espectros y se fueron comparando los iones característicos con los existentes en la muestra analizada.

✓ Comparación de espectros automática: El equipo tiene un software que inspecciona una base de datos de compuestos químicos con sus correspondientes espectros. Cuando se analiza una muestra verifica los iones existentes en la misma y por comparación con los espectros de los compuestos de su base de datos, da una lista de posibles compuestos existentes. Teniendo un conocimiento previo de que compuestos pueden estar presente en la muestra, se descartan algunos compuestos, encontrándose cual es el compuesto correcto.

Además del análisis en el GC-MS, se realizó un análisis de la muestra de biodiésel obtenida con aceite de soja refinado, en las condiciones descriptas, con cromatografía gaseosa. Las condiciones del análisis fueron las siguientes:

- ✓  $T_{\text{columna}}$ : 40 °C
- ✓  $T_{\text{inyector}}$ : 250 °C
- ✓  $T_{\text{detector}}$ : 270 °C
- ✓ P: 10 psi

El resultado del análisis se comparó con patrones de acetona y de acetaldehído para determinar si dichos compuestos están presentes en la muestra.

### ***3.3. Purificación de biodiésel mediante eliminación de acidez libre por adsorción***

La disminución del contenido de acidez libre en un aceite vegetal o grasa animal se realiza a nivel industrial, mediante la neutralización con álcali. Luego de lo cual es necesario realizar un exhaustivo lavado con agua a los fines de eliminar las sales formadas. Con el objeto de disminuir el volumen de agua de lavado en el proceso de purificación se ha estudiado la posibilidad de disminuir el contenido de acidez libre del biodiésel hasta el valor especificado en las normas, mediante adsorción utilizando sólidos adsorbentes selectivos. Se investigó además la posibilidad de regenerar los sólidos adsorbentes luego de los ensayos de adsorción con el objeto de implementar una operación cíclica con etapas de adsorción/regeneración.

A continuación se describen los materiales y métodos empleados en este estudio y el procedimiento de reducción de acidez libre.

#### ***3.3.1. Reactivos y materiales***

El biodiésel se preparó a partir de aceites comestibles refinados comerciales (COTO CICSA, base de soja, 0,14% de FFA, contenido de agua = 500 ppm). El metanol fue suministrado por Sintorgan (99,9%). La transesterificación se llevó a cabo en un batch utilizando el método supercrítico. Se cargaron 25 g de aceite en un autoclave de acero inoxidable (diámetro interior de 50 mm, altura 100 mm) con un volumen de metanol para dar una

relación molar metanol-aceite igual a 20. Después de cerrar el autoclave se purgó con nitrógeno. Luego de cerrar la brida del reactor, la temperatura se elevó lentamente desde la temperatura ambiente a 280 °C (temperatura de reacción) y se llevó a cabo la reacción en este valor durante una hora. La presión absoluta obtenida fue autógena (autoregulada o de equilibrio). La presión se midió con un manómetro de acero inoxidable que se encuentra en la parte superior del reactor (ver Figura 3.1). Después de transcurrido el tiempo de reacción deseado se interrumpió la calefacción y por inmersión del autoclave en un baño de hielo se finalizó la reacción [6]. Una vez que el reactor se enfrió, se removió la brida y el contenido se transfirió a un erlenmeyer. El exceso de metanol se separó luego del biodiésel en una unidad de destilación atmosférica (ver Figura 3.2 y 3.3) [7].

Se sintetizaron varios lotes de biodiésel y se mezclaron con el fin de proporcionar una base común de biodiésel. Las principales propiedades de la base de biodiésel se muestran en la Tabla 3.3. Este biodiésel se mantuvo en un desecador antes de su uso y se midió su contenido de ácidos grasos libres y agua antes de cada experimento. Para algunos experimentos era conveniente tener una muestra de biodiésel con un mayor contenido de ácidos grasos libres. En estos casos, la base de biodiésel se acidificó con ácido oleico (> 99,5%, Matsol 101). Estas muestras, con un contenido de ácidos grasos libres regulado entre 1,5 y 2,5%, se utilizaron principalmente en las pruebas de cinética y para la medición de las isothermas de adsorción.

**Tabla 3.3. Propiedades del biodiésel purificado**

Propiedad	Valores Permitidos*	Valor Experimental
Punto de ignición, °C	130 Mín.	>200
Punto de niebla, °C	-	3,2
Agua (ppm)	500 Máx.	450
Viscosidad Cinemática (cSt)(40°C)	1,9-6,0	5,5
Cenizas (% masa)	0,01	0,01
Carbón Conradson residual (% masa)	0,05 Máx.	0,02
Índice de cetano calculado	47 Mín.	55,9
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,87-0,89	0,876
FFA, % (g ácido oleico / 100 g)	0,27 Máx.	1,5
Cenizas sulfatadas (% masa)	0,02 Máx.	0,015
Glicerol libre/Total (% masa)	0,02/0,24 Máx.	0,02/0,2
Metanol (% masa)	0,2 Máx.	0,15

\* Valores especificados por la norma ASTM D 6751

Como *adsorbentes sólidos* se probaron los siguientes materiales:

✓ Tres variedades comerciales de sílicas provistas por Grace Davison. En los tres casos se trata de SiO<sub>2</sub> amorfa de alta pureza (> 99,6 %), con tamaño de partícula menor a malla 200. Las muestras se identificaron como sílicas 300B, 450 y 3000.

✓ Carbón activo suministrado por Calgon Carbón, en forma de polvo, Filtrasorb 600, 12 x 40 malla, índice de yodo mínimo de 1020, 2% de humedad, contenido de cenizas del 23%, preparado a partir de hulla bituminosa activada al vapor. Este carbón se impregnó con cloruro de magnesio hexahidratado y se acondicionó como se describe en [8]. Las muestras fueron llamadas VAC (carbón activado virgen) e IAC (carbón activado impregnado).

✓ Tierra de diatomea provista por Celite (Celite 512). Con las siguientes propiedades: densidad seca:  $0,165 \text{ g cm}^{-3}$ , densidad húmeda:  $0,333 \text{ g cm}^{-3}$ , diámetro de poros promedio: 5 micrones, permeabilidad de Arcys: 0,8, 10% de retención en mallas de 150, 6 micras de tamaño de poro promedio.

También se prepararon mezclas de biodiésel con ácido oleico para la determinación de las isotermas de adsorción con los distintos sólidos adsorbentes estudiados. Para determinar la isoterma de adsorción se preparó una mezcla de concentración variable entre 0,5 y 2,5 % en peso de ácido oléico en biodiésel.

Como reactivo de regeneración del material adsorbente agotado se utilizó metanol pro-análisis, con una pureza  $> 99,9 \%$  y suministrado por Cicarelli. Se seleccionó metanol como reactivo regenerante puesto que un reactivo de transesterificación y permitiría en un sistema integrado de reacción, reciclar los ácidos grasos libres retenidos en el sólido adsorbente, al reactor de transesterificación para ser convertidos en metilésteres.

### ***3.3.2. Equipo y procedimiento experimental***

#### ***3.3.2.1. Ensayos preliminares***

Se realizaron estudios preliminares de adsorción con los distintos sólidos a temperatura ambiente, presión atmosférica y tiempo de contacto variable, con el fin de realizar una preselección de los mismos. Posteriormente y ya con los sólidos seleccionados se realizaron isotermas de adsorción bajo distintas

condiciones de presión y temperatura a los fines de determinar distintos parámetros de adsorción. En particular y para cada sólido seleccionado se realizaron curvas de capacidad de adsorción porcentual ( $Q$ , %), expresada como gramos de ácido oleico retenidos cada 100 g de adsorbente en función del tiempo de contacto. El procedimiento utilizado en los estudios experimentales consistió en poner en contacto una masa constante de adsorbente con un volumen constante de solución de ácido oléico en biodiésel de concentración conocida. Los pasos seguidos fueron los siguientes:

- 1) Se colocan aproximadamente 0,35 g de material adsorbente en matraces de 250 cm<sup>3</sup>.
- 2) Se añaden a cada matraz 0,9 ml de solución de ácido oleico en biodiésel previamente valorada mediante titulación volumétrica y de acuerdo a la metodología especificada por las normas EN 14104 y ASTM D 664.
- 3) Se procede a agitar con agitador magnético durante un período variable con objeto de alcanzar un equilibrio de adsorción.
- 4) Se filtra la fase líquida y se toma muestra para análisis volumétrico.
- 5) Se determina la cantidad de acidez libre adsorbida sobre el sólido cuantificando la acidez libre remanente en la fase líquida (ver apartado 3.1.3.2), mediante la fórmula de cálculo de  $Q$ , que se muestra más adelante.

### *3.3.2.2. Determinación de las isothermas de adsorción de los adsorbentes seleccionados*

Las isothermas de adsorción se realizaron con los sólidos que presentaron los mayores valores de capacidad de adsorción bajo distintas condiciones de presión y temperatura y a tiempo de contacto variable. Se utilizó un reactor tipo autoclave agitado de acero inoxidable, el cual se sitúa dentro de un horno calefaccionado mediante una resistencia eléctrica accionada por un controlador de temperatura. Una fotografía del equipo se muestra en la Figura 3.7 (ver su esquema correspondiente en la Figura 3.8). La tapa del reactor dispone: del eje del agitador con su correspondiente sistema de sellado que permite trabajar a altas presiones, del sistema de entrada de gases, conexión a vacío y toma de muestra, además de una vaina donde se coloca el termopar que lleva la señal al controlador de temperatura. La velocidad de agitación se regula con un motor monofásico directamente acoplado al eje del agitador. El reactor dispone en su parte interior de deflectores (baffles) para mejorar la operación de mezcla.

La operatoria seguida fue similar a la descrita en el caso de las experiencias preliminares de adsorción y pueden resumirse de la siguiente manera:

- 1) Se pesan aproximadamente 0,35 g de material adsorbente y se colocan dentro del tanque agitado.

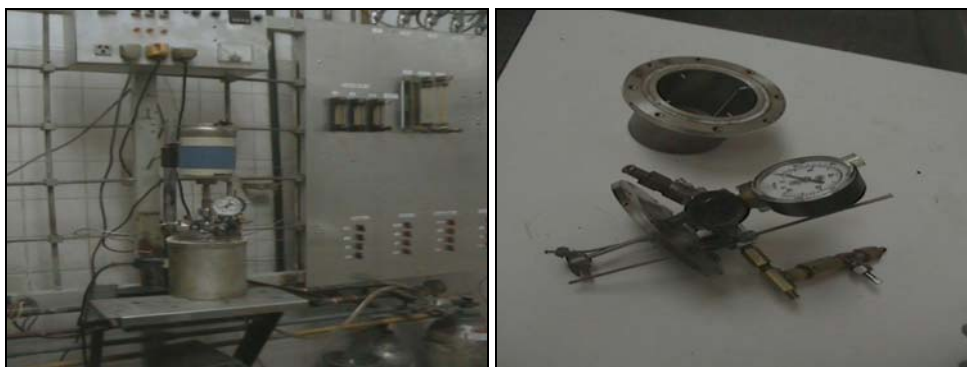
- 2) Se añaden 0,9 ml de solución de ácido oléico a 100 ml de biodiésel. Luego se valora mediante titulación volumétrica y de acuerdo a la metodología



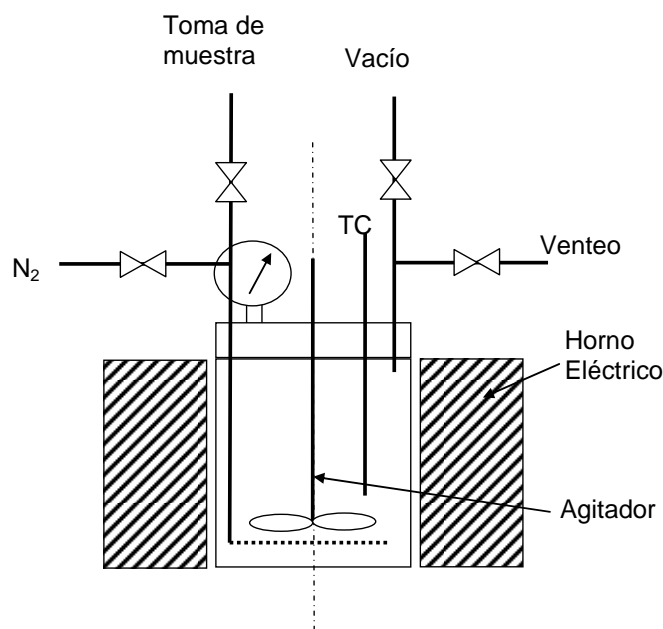
especificada por las normas EN 14104 y ASTM D 664 para determinar la acidez inicial (ver apartado 3.1.3.2).

3) Se carga y tapa el equipo. Se elimina el oxígeno con pasaje de nitrógeno gaseoso. Se inicia el calentamiento hasta la temperatura seleccionada. Se enciende la bomba de vacío hasta una presión de 160 mmHg y se da agitación suave. Se trabajó en dos condiciones de presión: 160 mmHg y presión ambiente. Se mantiene en las condiciones seleccionadas durante distintos tiempos de contacto. Luego se corta la agitación y se procede a presurizar el sistema con nitrógeno. Se destapa el tanque y se extrae el biodiésel tratado. Se filtra la fase líquida y se toma muestra para análisis volumétrico.

4) Se determina el contenido de acidez libre adsorbida sobre el sólido cuantificando la acidez libre remanente en la fase líquida (mediante la técnica descrita en el apartado 3.1.3.2) y luego calculando la capacidad de adsorción,  $Q$ , mediante la fórmula que se describe más adelante.



*Figura 3.7. Equipo de reacción utilizado en la síntesis de biodiésel por método convencional con catalizador alcalino y en las experiencias de adsorción de impurezas*



*Figura 3.8. Esquema del equipo de contacto para eliminación de acidez residual mediante adsorción.*

### **3.3.2.3. Técnicas de caracterización física de materiales adsorbentes.**

Distintas propiedades fisicoquímicas de los materiales adsorbentes son las responsables de su comportamiento en operaciones de adsorción selectiva. Por esta razón, se han estudiado algunas de las propiedades, tanto superficiales como másicas, consideradas de mayor interés a los fines de dar una explicación sobre su comportamiento. Las técnicas de caracterización y condiciones de operación utilizadas se describen a continuación.

La determinación de las *propiedades texturales* de los catalizadores se realizó a partir de datos de adsorción de N<sub>2</sub> a -198°C. Para la determinación de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, se utilizó un método volumétrico empleando

un sortómetro Quantochrome Nova-1000. Previamente a las determinaciones, los catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento de 90°C en vacío durante 2 h. El volumen total de poro, la superficie específica BET y la distribución de tamaño de poro (tipo BJH) se midieron en un equipo Micromeritics 2100 E.

Con objeto de medir el grado de hidratación de las muestras, se realizó un *análisis termogravimétrico (TGA)*. Este análisis muestra la dependencia de la pérdida de peso en función de la temperatura. Las experiencias se llevaron a cabo en un aparato TA Instruments 2950. Las muestras de sílicas (aproximadamente 10 mg) se calentaron en una corriente de nitrógeno de 50 ml min<sup>-1</sup> desde la temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Las muestras fueron analizadas sin tratamiento previo y se consideraron en equilibrio con la humedad ambiente.

#### **3.3.2.4. Ensayos de adsorción**

Se realizaron pruebas sencillas con el fin de determinar ecuaciones aproximadas de velocidad de adsorción. En general, fue utilizado el mismo procedimiento de las pruebas de adsorción, pero el muestreo se realizó a diferentes tiempos. La cantidad de adsorbato en el sólido se determina a partir de un equilibrio de ácidos grasos libres en la solución líquida, tomando al ácido oleico como molécula modelo para todos los cálculos.

### 3.3.3. Determinación de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción de los adsorbentes se determinó midiendo la variación en el valor de acidez libre en la fase fluida como se muestra a continuación:

$$Q(\%) = \frac{(C_0 - C_F) \rho_{muestra} V_L}{M}$$

Donde:

$C_0$ : concentración inicial de ácido oléico en biodiésel (g/100 g)

$C_F$ : concentración final de ácido oléico en biodiésel (g/100 g)

$\rho_{muestra}$ : es la densidad aproximada de la muestra (0,86 g/ml).

$V_L$ : volumen de solución (ml).

$M$ : masa de adsorbente (g).

## **Capítulo 4**

# **Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas**

En este capítulo se abordará el estudio del método supercrítico de producción de biodiésel, por lo que y a los fines de tener una idea más acabada de las bondades del mismo, es interesante realizar previamente una breve descripción de todas las tecnologías que actualmente existen para la producción de este biocombustible. Posteriormente se presentarán y analizarán los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en laboratorio.

#### ***4.1. Descripción de las tecnologías para la obtención de biodiésel***

La selección de la tecnología a utilizar para la producción de biodiésel va a depender fundamentalmente de la calidad de la materia prima disponible. Los aceites o grasas que poseen contenidos elevados de ácidos grasos libres (FFA) pueden ser usados como materia prima en el proceso de producción de biodiésel, pero es necesario modificar el proceso catalítico alcalino convencional. Los distintos procesos conocidos se describen a continuación.

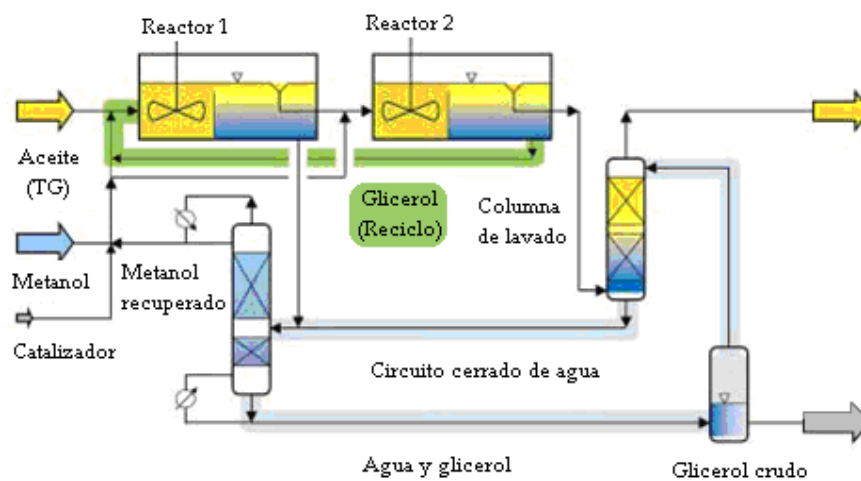
##### ***4.1.1. Proceso alcalino homogéneo***

Es el proceso más usado en el mundo y se lo puede considerar como el proceso “convencional” de referencia. En este proceso el catalizador es un álcali o sustancia básica disuelta en el medio de reacción. El álcali puede ser hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etc., disuelto en metanol. Un esquema de proceso se muestra en la Figura 4.1 (proceso Lurgi).

El esquema utilizado generalmente es el de reactores en serie con eliminación intermedia de productos de reacción (glicerol). Esto se debe a que la transesterificación de triglicéridos es una reacción limitada por el equilibrio. Esto obliga además a la utilización de relaciones molares metanol/triglicéridos mayores a la estequiométrica, por lo que luego de la reacción es necesario recuperar el metanol en exceso. Por otro lado y además de los reactores (que son del tipo de mezcla perfecta) es necesario agregar al proceso decantadores para separar el glicerol y una torre de destilación (u otra operación de separación) para recuperar el metanol no reaccionado. El biodiésel producto se acondiciona por lavado en una torre de contacto con agua. El glicerol crudo que abandona el proceso arrastra impurezas. La más importante es el catalizador que es necesario neutralizar primero y eliminar después.

El proceso normalmente no tolera alimentaciones con contenidos de FFA superiores al 1% por lo que la alimentación al tren de reacción la constituyen en general aceites y grasas refinados. Es decir que previamente es necesario someter a la materia prima a un proceso de refino, en donde básicamente se le reduce los contenidos de FFA y agua [1,2]. Esto se debe a que los FFA reaccionan con el catalizador alcalino formando jabones mediante una reacción de saponificación. La saponificación tiene varios efectos perjudiciales como son: pérdida del catalizador, disminución de la velocidad de reacción, disminución en el rendimiento del proceso, obstrucción de cañerías y equipos de movimiento de fluidos y mayor dificultad en la separación de fases en la

etapa de decantación tras el reactor de transesterificación. El agua formada por esterificación de los FFA o por un secado deficiente de la materia prima constituye un problema adicional, puesto que contribuye a la saponificación de los triglicéridos, con una consecuente pérdida adicional de rendimiento del proceso.



*Figura 4.1. Esquema del proceso Lurgi para obtención de biodiésel [3].*

El acondicionamiento de la materia prima que demanda el proceso consiste fundamentalmente en transformar los ácidos grasos libres y eliminar el agua residual. La eliminación de los FFA se realiza generalmente por neutralización con un álcali (solución de NaOH), seguida por lavado y posterior eliminación de agua mediante secado o centrifugación.



#### ***4.1.2. Proceso ácido homogéneo***

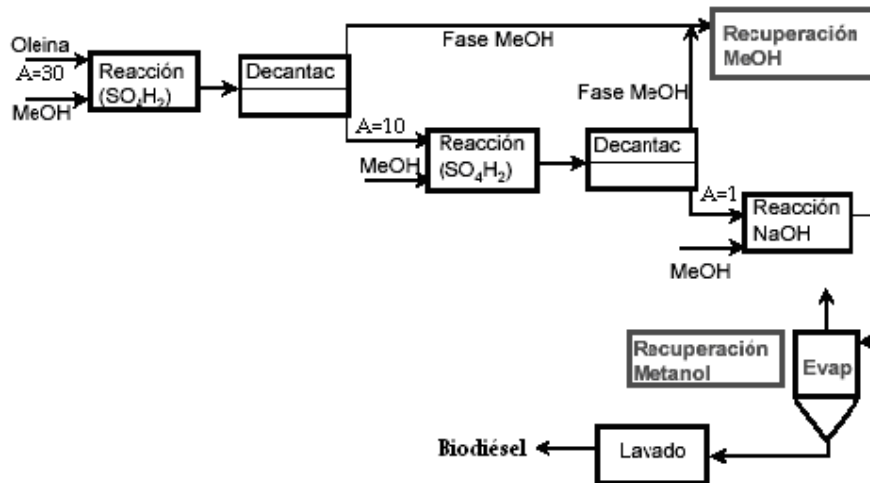
Los catalizadores ácidos son marcadamente menos activos que los básicos y lo por tanto requieren mayores tiempos de reacción para alcanzar el mismo rendimiento [4]. Estos catalizadores (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, otros ácidos minerales, etc.) no se ven afectados por la presencia de FFA, pero pierden eficiencia cuando el contenido de agua de la alimentación es elevado (>1 %). Por esto es necesario acondicionar el contenido de agua (secar) en la materia prima antes de la reacción.

En este caso también es común utilizar un sistema de reactores en serie con eliminación intermedia de productos de reacción (agua principalmente y trazas de glicerol) ya que la esterificación de los FFA también es una reacción limitada por el equilibrio.

#### ***4.1.3. Proceso homogéneo combinado ácido/base***

Este proceso combina catálisis homogénea ácida y alcalina [5]. En una primera etapa, la materia prima compuesta de ácidos grasos y triglicéridos reacciona con metanol y ácido sulfúrico como catalizador. Esta etapa de esterificación, en la cual se transforman los ácidos grasos en biodiésel, puede requerir más de un paso de reacción, dependiendo de la acidez inicial del aceite. Una vez que se logra reducir la acidez del aceite a valores inferiores al 1 % (2 mg KOH/g), se procede con la catálisis alcalina convencional, proceso descrito en el apartado 4.1.1. Los costos del proceso integrado son mayores,

puesto que se requiere mayor equipamiento y mayores tiempos de reacción, especialmente en la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (primera etapa). Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 4.2.



*Figura 4.2. Esquema de proceso para transesterificación catalítica homogénea combinada ácido/base de materias primas de alta acidez. A: g ácido oléico/100g de muestra (%) [5]*

#### 4.1.4. Procesos catalíticos heterogéneos alcalinos y ácidos

Estos procesos presentan la ventaja de no necesitar los pasos de neutralización y/o eliminación del catalizador disuelto, que son necesarios en los casos anteriores. Los catalizadores utilizados son sólidos en contacto con el metanol y los triglicéridos. Los reactores utilizados son del tipo de catalizador en suspensión y en movimiento (“slurry”) ó con catalizador inmóvil (reactor tipo lecho fijo). El catalizador más difundido es el  $ZnO/Al_2O_3$  activado a elevada temperatura, donde la reacción en este caso se lleva a cabo a

temperaturas y presiones moderadas [6]. También existen patentes basadas en el uso de resinas ácidas y estudios más recientes describen el uso de resinas básicas y zeolitas básicas [7] y otros materiales de naturaleza ácida o básica [8], en estos casos las temperaturas necesarias para llevar a cabo la reacción con una velocidad apreciable son superiores a las del proceso alcalino convencional descrito en el apartado 4.1.1.

#### ***4.1.5. Procesos catalíticos enzimáticos***

Estos procesos utilizan como catalizador lipasas en disolución o inmovilizadas [9]. No existen actualmente procesos comerciales disponibles para producción de biodiésel basados en esta tecnología.

#### ***4.2. Proceso no catalítico con metanol supercrítico***

Todos los procesos descritos poseen una dificultad en común, que es la inmiscibilidad inicial del aceite (o grasa) y el metanol. Esto demanda la utilización de altas velocidades de agitación, hecho que encarece el proceso. El metanol se dispersa en pequeñas gotas en la fase oleosa. Dado que el catalizador se disuelve en la fase alcohólica y la reacción ocurre en esta fase, la velocidad global del proceso depende de la velocidad de transferencia de masa líquido-líquido del aceite hacia la fase alcohólica, limitando la velocidad de la reacción. Esta situación cesa cuando la concentración de metilésteres es lo suficientemente alta como para ejercer un efecto de cosolvente, de manera que

se forma una solución homogénea. A éste periodo inicial de reacción se lo denomina período de inducción de la reacción y por tanto, requiere la utilización de elevadas velocidades de agitación [10].

Los problemas de inmiscibilidad y limitaciones a la transferencia de materia se pueden eliminar mediante el uso de cosolventes, que permiten la formación de una sola fase a cualquier valor de conversión de la mezcla. Sin embargo, el uso de cosolventes obliga a realizar pasos adicionales de separación y reciclado del mismo para que el proceso resulte rentable.

Un cosolvente conveniente para esta reacción es el dióxido de carbono en estado supercrítico. La movilidad del fluido supercrítico ayuda al mezclado y elimina problemas de transferencia de masa. Por otro lado, el mismo se elimina del medio de reacción fácilmente por descompresión, pero para su reutilización necesita ser licuado (recomprimido) nuevamente, lo que obviamente encarece el proceso global [11].

#### ***4.2.1. Definición de fluido supercrítico***

Un fluido se encuentra en condiciones supercríticas cuando se somete a condiciones por encima de su presión y temperatura críticas. Esto es: en un diagrama de fases clásico, las curvas de fusión, sublimación y vaporización muestran las zonas de coexistencia de dos fases. Tan sólo hay un punto de coexistencia de tres fases, llamado punto triple. Como es sabido, el cambio de fase se asocia a un cambio brusco de entalpía y densidad; sin embargo, por

encima del punto crítico este cambio no se produce. Por tanto, se puede definir a este punto como aquel por encima del cual no se produce licuefacción al presurizar, ni gasificación al calentar; consecuentemente un fluido supercrítico (FSC) es aquel que se encuentra por encima de dicho punto.

En este estado, en un diagrama de equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura, la línea de separación de fases líquido-vapor se interrumpe. Esto implica la formación de una sola fase, en la cual el fluido tiene propiedades intermedias entre las de un líquido y las de un vapor. Así pues, mientras mantiene un alto valor de difusividad (propia de los gases), se consigue además una alta densidad (cercana a la de los líquidos), según puede observarse en la Tabla 4.1.

*Tabla 4.1. Propiedades típicas para distintos estados de una sustancia pura*

<b>Propiedad</b>	<b>Vapor</b>	<b>FSC</b>	<b>Líquido</b>
Densidad (kg.m <sup>-3</sup> )	1	100-800	1000
Viscosidad (cP)	0,01	0,05-0,1	0,5-1,0
Difusividad (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1-10	0,01-0,1	0,001

FSC: fluido supercrítico

La densidad de los fluidos supercríticos varía enormemente con la presión y la temperatura, pudiéndose alcanzar valores de densidad muy cercanos a las de los líquidos. Así pues, la característica más importante de este tipo de fluidos es el amplio rango de altas densidades que pueden adoptar dependiendo de las condiciones de presión y/o temperatura (a diferencia de los

líquidos que son prácticamente incompresibles y de los gases que poseen bajos valores de densidad). La densidad aumenta si se hace la presión a temperatura constante y si disminuye la temperatura a presión constante. En cuanto a la viscosidad de los FSC, es mucho más baja que la de los líquidos, lo que les confiere propiedades hidrodinámicas muy favorables. Por otro lado, presentan mayores coeficientes de difusión (difusividad) que los líquidos por lo que la transferencia de materia es más favorable. A esto hay que añadir una bajísima tensión superficial, la cual permite una alta penetrabilidad a través de sólidos porosos y lechos empacados. Puesto que existe una relación directa entre la densidad de un fluido y su poder solvatante, resulta que los fluidos supercríticos pueden variar enormemente su capacidad de solvatación mediante pequeñas variaciones en la presión y/o temperatura.

Teniendo en cuenta estas características, los FSC se convierten en solventes ideales, ya que su enorme difusividad les permite penetrar perfectamente a través de matrices porosas y su capacidad de solvatación modulable les permite una gran versatilidad y selectividad según las condiciones de presión y temperatura a las que se sometan.

La Tabla 4.2 presenta valores de temperatura, presión y densidad crítica de distintos compuestos comúnmente utilizados en operaciones de extracción supercrítica.

*Tabla 4.2: Propiedades críticas de algunos compuestos [12]*

<b>Compuesto</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Densidad (kg.m<sup>-3</sup>)</b>
Etileno	9,3	50,4	220
Xenón	16,6	58,4	120
Dióxido de Carbono	31,1	73,8	470
Etano	32,2	48,8	200
Óxido Nitroso	36,5	71,7	450
Propano	96,7	42,5	220
Amoníaco	132,5	112,8	240
Isopropanol	235,2	47,6	270
<b>Metanol</b>	<b>239,5</b>	<b>81</b>	<b>270</b>
Agua	374,2	220,5	320
Tolueno	318,6	41,1	290

#### *4.2.2. Aplicación de los fluidos supercríticos al proceso de transesterificación de grasas y aceites*

En cuanto a la aplicación de los FSC en los procesos de transesterificación hay que decir que recientemente se ha desarrollado un método alternativo para la obtención de biodiésel que hace uso de metanol como fluido en condiciones supercríticas con múltiples ventajas. Este método fue desarrollado inicialmente por investigadores japoneses, como ya se ha mencionado, y consiste en utilizar una temperatura de reacción superior a la temperatura crítica del metanol (239,5 °C), de manera que el metanol se encuentre en estado supercrítico. Como se indicó anteriormente, en estas condiciones adquiere una densidad similar a la de un líquido, con la movilidad de un gas. Se supone que la movilidad del fluido supercrítico ayuda al mezclado y disminuye grandemente los problemas de transferencia de materia del sistema bifásico inmiscible.

En términos generales no puede asegurarse que se forme una sola fase durante la reacción entre la mezcla de triglicéridos y el metanol, ya que aún siendo la temperatura superior al valor crítico, el sistema sufre una evolución natural desde el sistema LLV (líquido-líquido-vapor) original (mezcla aceite-metanol inmiscible y sus vapores) al sistema unifásico, pasando por otros estados LLV y LV (líquido-vapor). Los puntos de transición son función tanto de la temperatura como la densidad y han sido estudiados en detalle por Hegel y col. [13,14]. En general puede decirse que a mayores densidades la transición a una fase ocurre a menores temperaturas. Por ejemplo, para una relación molar metanol/triglicéridos  $(R)= 40$  y  $\rho= 0,44 \text{ g cm}^{-3}$  la transición a una fase ocurre a  $327 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que para  $\rho= 0,25 \text{ g cm}^{-3}$  la transición ocurre por arriba de los  $377 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No existen datos disponibles acerca de la composición del sistema LLV a temperaturas supercríticas, pero es probable que el sistema evolucione desde la inmiscibilidad del sistema aceite-metanol subcrítico a otro de dos fases relativamente ricas en metanol, debido a la pérdida parcial del puente hidrógeno entre moléculas de metanol [15] más allá de la temperatura crítica. Luego, puede asociarse el aumento de la reactividad del sistema a dos causas, el aumento de la reactividad del metanol para el ataque nucleofílico y el aumento de la solubilidad entre aceite y metanol.

Sin duda que la existencia de distintas fases con diferentes concentraciones de metanol y triglicéridos (TG) puede afectar la velocidad



global del proceso. Sin embargo esto se verificaría solamente al inicio de la reacción, puesto que como se indicó anteriormente, esta situación cesa cuando la concentración de FAME (metilésteres) es lo suficientemente alta como para ejercer un efecto de cosolvente, de manera que se forma una sola fase homogénea. Este valor de concentración corresponde a una conversión de TG del 20% [10]. O sea que existiría una situación similar a la que ocurre en el sistema convencional con catalizador alcalino, donde se verifica un período inicial de inducción de la reacción. En este sentido, se realizaron experiencias de solubilidad a temperatura ambiente mezclando FAME, MeOH y TG en distintas proporciones verificando lo indicado anteriormente. Puesto que la temperatura aumenta la solubilidad de fases inmiscibles o parcialmente miscibles, es de esperar que a mayores temperaturas este efecto cosolvente de los FAME se produzca a menores valores de conversión de los TG.

La principal ventaja del proceso supercrítico es que la reacción de transesterificación de los triglicéridos con metanol ocurre sin la necesidad de utilizar catalizador, y en forma espontánea. El sistema reaccionante ahora es no catalítico y la velocidad de reacción es lo suficientemente alta como para ser comparable a la del proceso homogéneo alcalino. La primera patente industrial donde se describe el proceso de transesterificación con metanol en condiciones supercríticas para la producción de biodiésel fue desarrollada por investigadores de la empresa Sumitomo [16].

Uno de los aspectos más importantes del procedimiento en condiciones supercríticas es que al ser no catalítico permite eliminar etapas posteriores a la transesterificación, como son la neutralización y eliminación de catalizador de la fase biodiésel. En la práctica industrial, esta etapa, según se indicó anteriormente, requiere grandes volúmenes de agua, los cuales deben ser tratados antes de su vertido final, por su elevado contenido en álcalis o ácidos. Esta es una de las razones más importantes por las que el proceso supercrítico se presenta como mucho más benéfico desde el punto de vista ambiental, comparándolo con los procesos utilizados en la actualidad. Cabe destacar que con la utilización del metanol en estado supercrítico no es necesaria la agitación, ya que se subsanan los problemas difusivos existentes, como se explicó anteriormente.

Otras ventajas del proceso en cuestión son la facilidad del metanol en estado supercrítico para reaccionar con los FFA con una velocidad similar o superior a la de los triglicéridos [17] y la gran tolerancia del procedimiento a la presencia de agua en las materias primas. En este punto es también donde las diferencias con los otros procesos se hacen importantes, puesto que no toleran altos contenidos de agua y FFA.

Algunos proveedores de tecnología, como la empresa Lurgi (cuyo proceso se muestra en la Figura 4.1), limitan el contenido de impurezas en la materia prima a procesar a valores muy bajos, por ejemplo, un contenido de agua máximo de 0,1 % (p/p) y de ácidos grasos libres de 0,1 % (p/p); en caso

contrario, el proceso homogéneo alcalino además de sufrir una pérdida importante en el rendimiento a metilésteres, se corre el riesgo de obtener un producto que no cumpla las especificaciones previstas por las normas [3].

Sin embargo, Kusdiana y col. [18] han descrito valores mayores de tolerancia para los procesos ácido y alcalino. En la Tabla 4.3 se presenta una comparación de los contenidos de metilésteres obtenidos en la reacción de transesterificación utilizando aceites de distinta calidad como materia prima, en los procesos alcalino, ácido y supercrítico.

**Tabla 4.3.** Transesterificación de aceites de calidad diversa

Aceite (Materia prima)	FFA (%)	Agua (%)	Rendimiento a metilésteres (%)		
			Proceso Alcalino	Proceso ácido	Proceso Supercrítico
Colza	2,0	0,02	97,0	98,4	98,5
Palma	5,3	2,1	94,4	97,8	98,9
Fritura	5,6	0,2	94,1	97,8	96,9
Palma (residuo)	>20	>61	n.r.	n.r.	95,8

n.r.: no hay reacción.

Las condiciones de reacción de los procesos descritos en la Tabla 4.3 son:

*Proceso alcalino:* Catalizador NaOH (1,5 %), T: 65 °C, R: 6, Tiempo ( $\theta$ ): 60 min.

*Proceso ácido:* Catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 %), T: 65 °C, R: 6,  $\theta$ : 2880 min.

*Proceso supercrítico:* T: 350 °C, R: 42,  $\theta$ : 4 min.

La posibilidad de poder procesar materias primas de baja calidad tiene un impacto directo sobre el costo final del biodiésel, con lo que se daría una respuesta concreta a uno de los principales inconvenientes que presentan los métodos de obtención del mismo desde el punto de vista técnico y económico.

Además, se debe tener en cuenta que la incidencia del costo de la materia prima en el costo final del biodiésel es entre 80 y 85 % [19]. A la reducción en el costo como consecuencia de procesar una materia prima de inferior calidad, habría que sumarle el ahorro que se conseguiría al requerir menos etapas de separación y purificación del biodiésel obtenido. Por otro lado y desde el punto de vista ambiental, se suma el hecho de procesar y convertir en combustible productos de deshecho de industrias como curtiembres, mataderos, frigoríficos, fabricantes de frituras, etc., que actualmente se eliminan sin tratamiento en rellenos sanitarios, provocando la contaminación de napas subterráneas, además de la producción de malos olores.

Una desventaja importante y evidente del procedimiento supercrítico son las elevadas presiones involucradas, entre 81 y 300 bar (la presión crítica del metanol es 81 bar), dada la alta concentración de metanol en el medio de reacción, debido a la gran volatilidad del mismo y las temperaturas de reacción. Estas altas presiones se traducen en la necesidad de robustez de los equipos y en elevados costos de bombeo en el caso de trabajar en modo continuo.

La reacción de transesterificación de grasas y aceites para la producción de biodiésel debe transcurrir casi hasta conversión completa para lograr un combustible de calidad adecuada. Las normas en vigencia que son las ASTM D6751 [20] y EN 14214 [21] establecen un máximo de glicerol total (libre y combinado) de 0,24 %. Si se supone que todo el glicerol combinado está en forma de triglicéridos no reaccionados en la alimentación y que la

concentración de diglicéridos y monoglicéridos es despreciable, entonces la conversión mínima a alcanzar resulta ser de 97,8 %, lo que corresponde a un contenido mínimo de metilésteres superior al 96,5 % tras eliminar el metanol no reaccionado y el glicerol libre. Este valor de conversión tan elevado impone ciertas restricciones sobre el modo de realizar la reacción. En la bibliografía publicada hasta la fecha, tanto en artículos científicos como en patentes, en cuanto al desarrollo del proceso con metanol supercrítico, se utiliza un esquema de reacción con una sola etapa. Dado que la transesterificación es una reacción de equilibrio, el uso de una sola etapa de reacción obliga al uso de relaciones molares metanol/triglicéridos (MeOH/TG) muy altas en el reactor para lograr valores de conversión que estén por encima del valor requerido por la normativa. Las condiciones sugeridas en bibliografía para la reacción con una única etapa son:  $R= 42$  y  $T= 300-350\text{ }^{\circ}\text{C}$  [16]. Una gran parte de los experimentos descritos hacen uso de un reactor discontinuo (tipo batch), y en general se buscan condiciones operativas que conduzcan a cortos tiempos de reacción (pocos minutos), condición que obliga a trabajar a mayores valores de  $R$  y consecuentemente mayores niveles de presión dentro del reactor para obtener un combustible que cumpla las normas.

Goto y col. [22] han propuesto un sistema de reactor tubular continuo de transesterificación de aceites para la producción de biodiésel que utiliza metanol supercrítico. La patente hace uso de un gran exceso de metanol ( $R > 40$ ) aunque en términos volumétricos la relación es casi uno a uno. A pesar de

ello la conversión no es completa y en consecuencia se realiza la separación de glicéridos no reaccionados mediante destilación a presión reducida, con el objeto de separar el biodiésel puro de los componentes no reaccionados y reciclar el metanol y estos glicéridos a la corriente de alimentación al reactor de transesterificación.

La ventaja de la operación en una sola etapa es la simplicidad del dispositivo de reacción necesario, pero el gran exceso de metanol involucra presiones elevadas, superiores a los 300 bar, que son inconvenientes desde el punto de vista industrial. Además de la robustez de equipos requerida, los altos valores de temperatura y presión que se alcanzan implican altos costos energéticos asociados que encarecen el proceso. Por otro lado, las etapas de evaporación y recuperación del metanol en exceso también conllevan un alto costo asociado.

D'Ippolito y col. [23] han propuesto un esquema de dos reactores supercríticos en serie operando en las condiciones siguientes: R: 6-10, T: 250-300 °C,  $P < 100$  bar, con separación intermedia del glicerol. Con este esquema de producción se obtendrían conversiones similares a las de la configuración de un reactor con una relación molar  $\text{MeOH/TG} = 42$ . Esta propuesta es sumamente interesante como alternativa tecnológica, puesto que permitiría, en principio, trabajar a menores relaciones molares  $\text{MeOH/TG}$  y por lo tanto, menores presiones internas en los reactores. Si a esta forma de operar le asociamos mayores tiempos de reacción (o de residencia para el caso de un sistema

continuo), del orden de los que comúnmente se utilizan en los reactores industriales (1-2 h), en principio sería posible bajar eficazmente dicha relación molar y trabajar a presiones no superiores a los 90-100 bar, que son condiciones más sencillas de implementar y convenientes de operar. Esto se traduciría en una efectiva reducción de los costos de producción.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el objetivo principal será abordar el estudio de algunos de los temas planteados anteriormente relacionados al proceso de producción de biodiésel basado en la transesterificación de triglicéridos con metanol en condiciones supercríticas ( $T > 239,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sin catalizador, que es necesario definir a los fines de analizar su factibilidad económica. Estos temas no se han estudiado aún en las publicaciones realizadas a la fecha y tampoco existe información concreta en las patentes presentadas. Así, se abordarán cuestiones fundamentales relacionadas con el proceso, como: i) el rendimiento, ii) el consumo específico de metanol, iii) tipo de productos de reacción obtenidos y requerimientos de refinación necesarios para lograr un biodiésel de calidad técnica aceptable.

Nuestra hipótesis de trabajo será que el proceso deberá permitir *procesar materias de origen variado* (con elevado contenido de agua y FFA), con igual reactividad y a tiempos de reacción relativamente cortos, a presiones de trabajo que no superen los 100-120 bar.

Es muy importante la calidad del biodiésel obtenido a la salida del reactor de transesterificación, entre otros puntos, puesto que define el

tratamiento posterior de purificación y tiene incidencia directa en el costo de producción como así también en la inversión. Por otro lado es necesaria la reducción de los efluentes acuosos que genera el proceso convencional con catalizador alcalino por cuestiones ambientales y económicas.

#### ***4.3. Ensayos de laboratorio utilizando el método supercrítico***

A continuación se van a presentar los resultados de las experiencias realizadas en laboratorio. En primera instancia se realiza la selección de las condiciones operativas para luego continuar con las experiencias, bajo esas condiciones, con el objeto producir un combustible, como se dijo anteriormente, apto para comercialización.

##### ***4.3.1. Selección de condiciones operativas para las experiencias de transesterificación***

Cuando se plantearon los objetivos parciales del presente trabajo de tesis se remarcó la necesidad de conducir el proceso en condiciones “suaves” de presión y temperatura a los fines de reducir costos operativos y de equipamiento, tratando de optimizar las restantes variables operativas de manera de reducir los tiempos de reacción necesarios que permitan obtener un producto que luego de un adecuado proceso de refinado cumpla con los estándares de calidad exigidos.

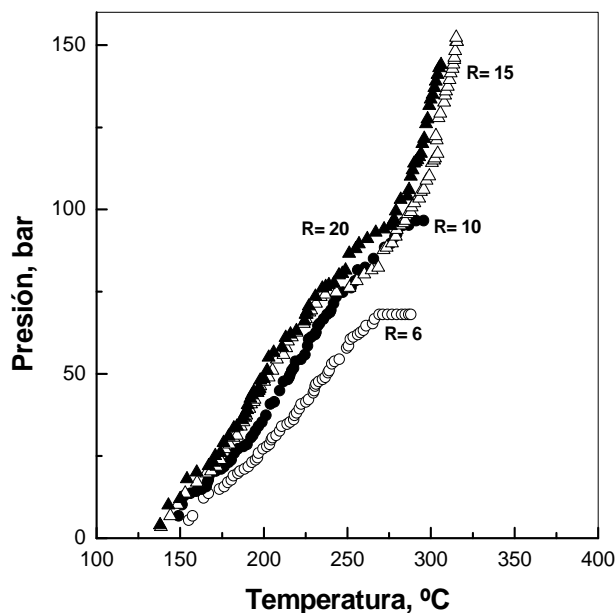


Otro punto importante a tener en cuenta es la estabilidad térmica de los ésteres metílicos en metanol supercrítico. Imahara y col. [24] realizaron estudios de estabilidad y reportaron que los metilésteres poliinsaturados tales como metil linoleato (18:2) y metil linolenato (18:3) sufren una gran descomposición en condiciones severas de reacción (350 °C y 430 bar). La descomposición fue acompañada además por isomerización cis-trans de las dobles ligaduras. En condiciones más suaves de temperatura y presión, tales como 270 °C y 170 bar, solamente el metil linolenato sufrió isomerización cis-trans, sin verificarse degradación o pérdida de rendimiento líquido. Los autores concluyen que a los fines de tener un máximo rendimiento líquido y no producir alteraciones que degraden la calidad del biodiésel conviene trabajar a temperaturas de reacción menores a los 300 °C y presiones mayores a 80,9 bar. Una mayor temperatura de trabajo demanda mayores presiones a los fines de no afectar la mezcla de metilésteres. Similares resultados fueron publicados por He y col. [25] y Quesada-Medina y col. [28]. En estos casos nada se dice acerca de las condiciones de densidad del sistema, por lo que suponemos que se refiere a condiciones isocóricas con presión autógena de equilibrio.

A partir de los resultados de las referencias [24] y [25] se desprende que valores de temperaturas de reacción de 270-280 °C son adecuados. Por otro lado, la presión de trabajo depende de la temperatura y de R (bajo la restricción de presión autógena).

#### 4.3.1.1. Curvas de Presión-Temperatura-Composición

Se realizaron experiencias en el reactor de transesterificación variando la relación molar R en el rango 6-20, con el fin de determinar las correspondientes curvas de presión vs. temperatura. Estos datos experimentales nos permiten acotar el rango de condiciones operativas posibles para cumplir con el objetivo planteado de no trabajar con presiones internas superiores a los 100 bar en el reactor. Los resultados se muestran en la Figura 4.3.



*Figura 4.3. Curvas de presión-temperatura para distintos valores de R.*

Cuando se aumenta de manera gradual la temperatura del reactor desde la temperatura ambiente hasta la temperatura crítica del metanol (239,5 °C), la presión dentro del reactor sube también de manera gradual. En este **rango de temperaturas subcrítico** ( $T < 240$  °C) existen dentro del reactor dos fases

inmiscibles, y cada una posee una presión de vapor que es independiente de la presión de vapor alcanzada por la otra fase. Debido a que la presión de vapor de los triglicéridos (TG) es muy baja, la presión total del sistema para cada temperatura se corresponde con la presión de vapor del metanol puro.

Se puede ver que para cada valor de temperatura los valores de presión en este rango aumentan a mayores valores de R. Esto puede indicar que el estado inmiscible no es completamente ideal. No hay muchos datos de equilibrio reportados a este respecto. Negi y col. [29] sólo presentan datos para el sistema metanol:glicerol:metil oleato. Los únicos datos recientes para sistema metanol:TG son aquellos de Tang y col. [30] quienes reportan una miscibilidad creciente entre las fases oleosa (rica en trioleína) y polar (rica en metanol) al aumentar la temperatura, aunque no como función de R.

Para valores de temperaturas en el **rango supercrítico** ( $T > 240$  °C) el comportamiento es dispar. Para un valor de  $R= 6$ , la presión continúa aumentando aproximadamente hasta los 265 °C, punto en el que alcanza un valor constante de aproximadamente 65 bar, sin modificarse después con el aumento de la temperatura. Esta tendencia observada es indicativa de que la reacción de transesterificación comienza a producirse de manera apreciable y la concentración de metanol en la mezcla reaccionante cae como consecuencia de la reacción. Además, hay que tener presente que el biodiésel producido actúa como cosolvente de ambas fases inmiscibles (para contenidos mayores al 25 %)

produciendo una sola fase, lo cual ayuda también a que no haya aumento de presión para temperaturas superiores a los 265 °C.

Para un valor de **R= 10** el valor de temperatura correspondiente al punto donde comienza a ser constante la presión (95 bar) es de aproximadamente 280 °C. Sin embargo, para un valor de **R= 15** no se alcanza un rango de presiones constante en el rango de temperaturas estudiado. Esto no significa que para esta composición, la mezcla no haya comenzado a reaccionar. Lo que ocurre es que el exceso de metanol es considerable y puede producir un continuo aumento de la presión, a pesar del consumo producido por la reacción y de la formación de una sola fase de reacción. Para un valor de **R= 20** se observa un comportamiento similar. En este caso solamente en el rango de temperaturas de 265-280 °C, se alcanzan valores de presiones que no sobrepasan el valor máximo planteado de 100-120 bar.

En función a lo observado anteriormente, *se adopta trabajar a una temperatura de 280 °C con un valor de R entre 6 y 20*. Obviamente, y para las condiciones operativas seleccionadas, serán necesarios mayores tiempos de reacción a los fines de alcanzar valores de conversión cuasi totales.

#### ***4.3.2. Experiencias de transesterificación***

En el reactor de transesterificación descrito en el punto 3.1.2.1 se realizaron experiencias exploratorias.

Para ello se preparó biodiésel a partir de aceite de soja refinado con metanol en condiciones supercríticas a 280 °C. Se evaluaron valores de R igual a 15 y 20. Luego de la reacción de transesterificación fueron eliminados del producto metanol, agua y otros compuestos volátiles mediante destilación atmosférica, operación descrita en el capítulo 3, apartado 3.1.2.2.

Antes de comenzar a analizar en profundidad los resultados obtenidos es conveniente realizar algunas observaciones:

1) En ningún caso se obtuvieron cantidades importantes de glicerol entre los productos de reacción, ya sea como fase separada o en el biodiésel final. En un principio se pensó que esto se debía a algún problema experimental y que la reacción de transesterificación no se había producido. Sin embargo, al analizar el contenido de metilésteres en el producto se pudo comprobar que era elevado.

2) El balance de masa particular para cada experiencia indica que luego de la reacción de transesterificación con metanol en estado supercrítico se verifica una pérdida de masa en la fase líquida total que depende fundamentalmente del tiempo de reacción y del valor de R utilizado.

3) En todos los casos se verifica una variación de la acidez libre (contenido de FFA) y del contenido de agua en la mezcla reaccionante durante la reacción.

Con el fin de dar una explicación a estas observaciones es necesario primero realizar un estudio de factibilidad termodinámica de las distintas reacciones que se pueden producir dentro del reactor supercrítico en las condiciones de operación elegidas.

#### *4.4. Estudio termodinámico de las posibles reacciones que ocurren en el reactor de transesterificación en condiciones supercríticas*

Las observaciones descritas anteriormente nos dan la pauta de que en el reactor supercrítico ocurren otras reacciones además de las de transesterificación de triglicéridos. Para ello se realizó previamente una búsqueda en la bibliografía de las posibles reacciones que pueden ocurrir entre los compuestos existentes en el medio. Posteriormente y para el grupo de reacciones seleccionadas se determinó la correspondiente constante de equilibrio utilizando el método de contribución de grupos para el cálculo de la energía libre de Gibbs de reacción (método de Joback) [26]. En la Tabla 4.4 se muestran dichas reacciones que involucran la transesterificación, hidrólisis, esterificación, entre otras.

**Tabla 4.4:** Posibles reacciones que ocurren en el reactor de transesterificación y valores de sus constantes de equilibrio.

Tipo de reacción	Reacción química		$K_e(280^\circ\text{C})$
Transesterificación	$\text{TG} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{DG} + \text{FAME}$	(1)	$8,64 \cdot 10^{-11}$
Transesterificación	$\text{DG} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{MG} + \text{FAME}$	(2)	$1,66 \cdot 10^7$
Transesterificación	$\text{MG} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{Gly} + \text{FAME}$	(3)	$6,96 \cdot 10^2$
Transesterificación	$\text{TG} + 3 \text{ MeOH} \Leftrightarrow 3 \text{ FAME} + \text{Gly}$	(4)	$1,00 \cdot 10^0$
Hidrólisis	$\text{TG} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{DG} + \text{FFA}$	(5)	$5,60 \cdot 10^{-11}$
Hidrólisis	$\text{DG} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MG} + \text{FFA}$	(6)	$1,07 \cdot 10^7$
Hidrólisis	$\text{MG} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FFA} + \text{Gly}$	(7)	$4,50 \cdot 10^2$
Hidrólisis	$\text{TG} + 3 \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3 \text{ FFA} + \text{Gly}$	(8)	$2,70 \cdot 10^{-1}$
Esterificación	$\text{FFA} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{FAME} + \text{H}_2\text{O}$	(9)	$1,54 \cdot 10^0$
Formación de agua	$2 \text{ Gly} \Leftrightarrow \text{Di-Gly} + \text{H}_2\text{O}$	(10)	$2,70 \cdot 10^{-1}$
Formación de agua	$\text{Gly} \Leftrightarrow \text{Acroleína} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	(11)	$4,30 \cdot 10^{11}$
Formación de agua	$\text{Gly} \Leftrightarrow \text{Acetol} + \text{H}_2\text{O}$	(12)	$7,50 \cdot 10^{10}$
Formación de agua	$\text{Gly} + 3 \text{ MeOH} \Leftrightarrow \text{Éter del glicerol} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	(13)	$1,96 \cdot 10^{-2}$
Formación de agua	$2 \text{ MeOH} \Leftrightarrow \text{Me-O-Me} + \text{H}_2\text{O}$	(14)	$2,70 \cdot 10^{-1}$
Reformado de gly	$\text{Gly} + 3 \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2$	(15)	$1,57 \cdot 10^{20}$
Hidrogenación	$\text{Acroleína} + \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{Alcohol arílico}$	(16)	$7,50 \cdot 10^0$
Hidrogenación	$\text{Acetol} + \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{Acetona} + \text{H}_2\text{O}$	(17)	$6,10 \cdot 10^8$
Decarboxilación	$\text{Acetol} \Leftrightarrow \text{Acetaldehído} + \text{CO} + \text{H}_2$	(18)	$1,30 \cdot 10^4$
Decarboxilación	$\text{FFA} \Leftrightarrow \text{Alqueno} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(19)	$1,80 \cdot 10^1$
Decarboxilación	$\text{FAME} \Leftrightarrow \text{Alqueno} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	(20)	$2,80 \cdot 10^{12}$
Metoxilación	$\text{Alqueno} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{Compuesto metoxi.}$	(21)	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Metoxilación	$\text{Alqueno} + 2 \text{ MeOH} \Leftrightarrow \text{Comp. metoxi. 1}$	(22)	$6,76 \cdot 10^{-10}$
Metoxilación	$\text{FAME} + \text{MeOH} \Leftrightarrow \text{Comp. metoxi. 2}$	(23)	$1,90 \cdot 10^{-2}$

Donde:

TG: Trioleína.

DG: Dioleína.

MG: Monooleína.

FAME: Metil oleato (biodiésel).

FFA: Ácido oleico.

Gly: Glicerol.

Di-Gly: Di-glicerol.

Alqueno: Alqueno del FAME:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_5\text{CH=CH}_2$ .

Comp. metoxi.: Compuesto metoxilado proveniente de la metoxilación del alqueno:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH-CH}_3\text{O(CH}_2)_5\text{CH=CH}_2$ .

Comp. metoxi. 1: Compuesto metoxilado proveniente de la metoxilación del alqueno 1:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CHCH}_3\text{O-(CH}_2)_6\text{CHCH}_3\text{OCH}_3$ .

Comp. metoxi. 2: Compuesto metoxilado proveniente del FAME:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}_3\text{O(CH}_2)_7\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ .

Los datos de la Tabla fueron generados sin considerar contribuciones energéticas debidas a la existencia de un sistema supercrítico y en este sentido deben considerarse aproximados. En general, en los trabajos publicados hasta la fecha, se han utilizado conceptos de reacción desarrollados para el estado subcrítico a los fines de estudiar el proceso.

Los valores de las *constantes de equilibrio* para las reacciones (1)-(4) no han sido descritos de manera directa hasta el presente, para la reacción con metanol supercrítico. Nouredini y Zhu [31] obtuvieron valores de  $K_1 = (k_1^d/k_1^i) = 0,45$ ,  $K_2 = (k_2^d/k_2^i) = 0,18$ ,  $K_3 = (k_3^d/k_3^i) = 34,6$  con  $K = K_1K_2K_3 = 2,8$ , para condiciones de presión atmosférica y temperaturas de 60-70 °C. D'Ipolitto y col. [23] utilizaron un método de contribución de grupos para estimar el valor de  $K$  (global, reacción (4)) obteniendo como resultado también un valor igual a 1. Sin embargo, debe aclararse que los métodos generales de contribución de grupos no pueden predecir pequeños cambios de energía libre en sistemas donde reactivos y productos constan de los mismos grupos, como es el caso de la reacción (4).

Para la reacción de metanólisis de aceite de soja catalizada por un álcali, Kimmel [32] adopta un valor de  $K = 1$ . Asimismo, el autor asegura que la constante de equilibrio para dicha reacción no depende de la temperatura, en



tanto que otros autores [33] concluyen que es prácticamente independiente del medio de reacción.

Fjerbaek y col. [34] estiman que el calor de reacción de la reacción de transesterificación (4) es de aproximadamente  $-18,5 \text{ kJ/mol}_{\text{FAME}}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dado el valor pequeño del cambio de entalpía, el calor de reacción se despreciará a los efectos prácticos y se considerará que el efecto de la temperatura sobre las constantes de equilibrio de las reacciones (1) a (4) es despreciable.

Con respecto a los valores obtenidos, se pueden hacer los siguientes comentarios:

i) Se corrobora lo indicado anteriormente con referencia a que las reacciones de transesterificación de glicéridos y esterificación de FFA se encuentran levemente limitadas por el equilibrio. Para la reacción global (4) puede verse que es aproximadamente  $K=1$ . De acuerdo a Chang [35], reacciones limitadas por el equilibrio son aquellas con  $K < 0,1$  (desplazadas hacia la formación del reactivo) y  $K > 1$  (desplazadas hacia la formación de productos); mientras que aquellas en el rango intermedio se consideran “en equilibrio” y con rendimientos a productos o reactivos modulables mediante utilización del principio de Le Chatelier.

ii) Ocurre algo similar con la reacción de hidrólisis de glicéridos.

iii) Las reacciones de descomposición y reformado de glicerol aparecen como muy factibles desde el punto de vista termodinámico.

iv) Otra reacción muy beneficiada desde el punto de vista termodinámico es la de decarboxilación de FAME.

En los próximos apartados se va a realizar un análisis de los resultados obtenidos haciendo referencia, cuando sea apropiado, a las reacciones descritas en la Tabla 4.4.

#### ***4.5. Análisis de los resultados obtenidos***

##### ***4.5.1. Contenido de glicerol libre y combinado***

Como se indicó anteriormente, en ningún caso se obtuvieron cantidades importantes de glicerol entre los productos de reacción, ya sea como fase separada o en el biodiésel final. La falta de glicerol en el producto final fue notablemente reflejada por pequeñas cantidades del mismo (menor cantidad que la estequiométrica) o ausencia en el paso de decantación.

En un principio se pensó que esto se debía a algún problema experimental y que la reacción no había podido efectuarse, pero luego de analizar el contenido de metilésteres y comprobar que era elevado, se concluyó que la reacción se había llevado a cabo y que no se había obtenido glicerol como producto de reacción. Los análisis demuestran que en algunos casos la transesterificación fue completa.

Recientemente, Anitescu y col. [27] y Aimaretti y col. [36] reportaron que no obtuvieron glicerol en cantidades apreciables como subproducto de reacción de transesterificación utilizando metanol supercrítico. Dichos autores postulan

que el glicerol se descompone produciendo compuestos de menor peso molecular. Además, proponen que los productos de descomposición pueden usarse directamente como parte del combustible (biodiésel). Esta situación podría simplificar el proceso de producción, ya que el glicerol no tendría que ser separado del producto, pudiendo sus productos de descomposición formar parte del biodiésel.

En la Tabla 4.5 se presentan resultados de la evolución de glicerol libre y combinado en función del tiempo de reacción para aceite de soja refinado, luego de la etapa de eliminación del metanol residual. Los resultados indican que para las condiciones de reacción empleadas, el glicerol libre presenta una evolución tipo volcán, típico de compuestos intermediarios en reacciones consecutivas. El contenido de glicerol libre es nulo al comienzo de la reacción y crece hasta un valor máximo de 0,056% a los 20 minutos de reacción, para luego decrecer de manera continua hasta alcanzar un valor de 0,013% a los 70 minutos de reacción.

En la producción de biodiésel mediante el método convencional se obtiene 10 % de glicerol (cantidad estequiométrica) como subproducto. Con el método supercrítico no se obtiene esa cantidad por lo que se puede suponer que el glicerol desaparece o se consume debido a que reacciona con los compuestos existentes en el medio o bien se descompone formando compuestos de menor peso molecular. Como evidencian los resultados, el glicerol es primeramente producido por transesterificación y luego consumido por termólisis u otras

reacciones de descomposición. Si nos atenemos a los valores indicados en la Tabla 4.4 las reacciones más factibles desde el punto de vista termodinámico que consumen glicerol, son la descomposición con formación de agua y el reformado con formación de gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ) (ecuaciones (11), (12) y (15)), siendo mucho menos factibles la eterificación y la formación de poligliceroles (ecuaciones (13) y (10)).

En el caso del contenido de glicerol combinado se puede ver que para largos tiempos de reacción (60 minutos) la conversión de los glicéridos es casi completa (insignificante contenido de glicerol combinado). Se observa además que a tiempos mayores a 60 minutos (70 minutos) se verifica un leve aumento del glicerol combinado.

**Tabla 4.5.** *Contenido de glicerol libre y combinado en biodiésel en función del tiempo de reacción para  $R=15$ ,  $T= 280^\circ\text{C}$ . Aceite de soja refinado.*

<b>Tiempo de reacción (min)</b>	<b>Glicerol libre (%)</b>	<b>Glicerol combinado (%)</b>
20	0,056	n.e.
30	0,035	n.e.
60	0,020	0,12
70	0,013	0,63

n.e.: no evaluado, la técnica de determinación de glicerol combinado sólo se puede utilizar para altos valores de conversión.

El mismo comportamiento se observó con las materias primas de menor calidad (aceite de pollo y usado en cocina), siendo el contenido de glicerol libre final muy bajo en todos los casos. Según la norma de calidad EN 14214 [21], el

contenido máximo permitido de glicerol libre y combinado es 0,02% y 0,25% respectivamente. Los resultados indican que el biodiésel con cantidades insignificantes de glicerol libre y combinado cumple con los valores previstos por las normas en cuanto al contenido de estos compuestos, en las condiciones en las que fueron realizadas las pruebas.

#### ***4.5.2. Pérdida de masa en los productos de reacción. Contenido de acidez y agua***

Como se indicó anteriormente, el balance de masa particular para cada reacción indica que luego de la misma se verifica una pérdida de masa que depende fundamentalmente del tiempo de reacción y del valor de R utilizado. Este balance se realizó sobre los productos líquidos a temperatura ambiente y por lo tanto la pérdida puede adjudicarse a la formación de compuestos volátiles. Esta pérdida se ubicó entre el 1 y 3% de la masa total cargada al reactor de transesterificación, en todas las experiencias realizadas, independientemente de cual sea la materia prima utilizada. Esta pérdida de masa puede relacionarse, total o parcialmente, con la desaparición del glicerol debido a reacciones de descomposición y reformado.

En todos los casos no solo la masa inicial varía, la acidez libre y el contenido de agua varían también durante la reacción.

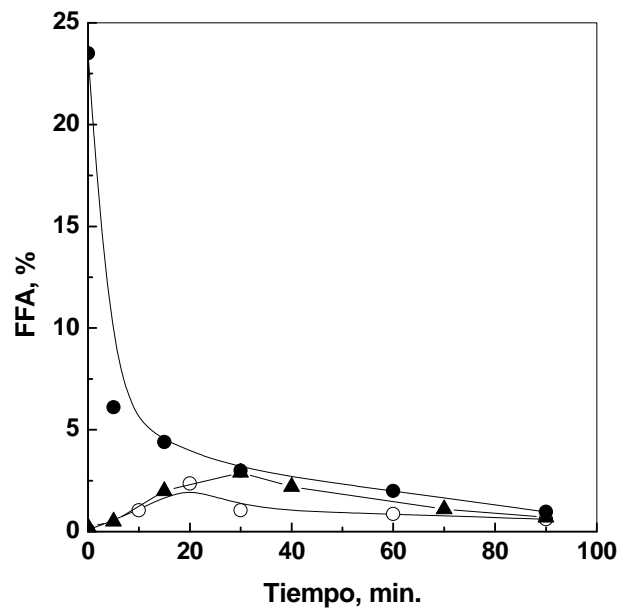
En la Figura 4.4 se representan los resultados del contenido de FFA de muestras obtenidas luego de la reacción y eliminación del metanol no reaccionado. Se observa una caída drástica de la acidez total durante los

primeros minutos de reacción en el caso de procesar una materia prima de alto contenido inicial de FFA (aceite de pollo). En el caso de las materias primas de bajo contenido inicial de FFA (aceite de soja refinado y cocina usado) se observa nuevamente un comportamiento de tipo volcán, similar al observado para el caso de la evolución de glicerol libre. Para un tiempo de reacción de 60 minutos el contenido de FFA en todos los casos es inferior a 2,5%. Luego de 80 minutos de reacción el contenido de FFA decrece hasta aproximadamente 1% independientemente del contenido inicial. Las normas ASTM D6751 [20] y las EN 14214 [21] establecen un máximo de FFA de 0,8 y 0,50% respectivamente. Esta concentración límite puede ser alcanzada a largos tiempos de reacción (100-120 minutos).

La brusca caída en los valores de acidez libre observada para el caso del aceite de pollo se puede deber a una reacción de esterificación de los FFA con metanol (ecuación (9)), fundamentalmente debido a la alta concentración inicial de ácidos grasos. Otras reacciones que implican un consumo de FFA pueden ser: i) la decarboxilación de FFA (ecuación (19)) con formación de una olefina y CO<sub>2</sub>, la cual se discute más adelante y ii) la esterificación con trazas de glicerol libre (ecuación (6)). Sin duda ésta debe ser menos importante dada la baja concentración de glicerol libre existente en el medio de reacción.

La producción de FFA se debe sin duda a la hidrólisis de glicéridos por presencia de agua en el medio reaccionante (ecuaciones (5)-(8)). Se ha encontrado que el agua puede actuar como solvente y reactivo para la hidrólisis

de los lípidos en ausencia de catalizadores, incluso a valores de temperatura menores a su temperatura crítica (subcríticas) en el orden de 150-280 °C [37]. Por otro lado, Minami y Saka han reportado que la esterificación es catalizada por la presencia de ácidos grasos en el medio reaccionante [38]. En consecuencia, los FFA pueden ser primero formados por hidrólisis de glicéridos y luego consumidos por reacciones de esterificación o decarboxilación, reacciones éstas limitadas por el equilibrio.



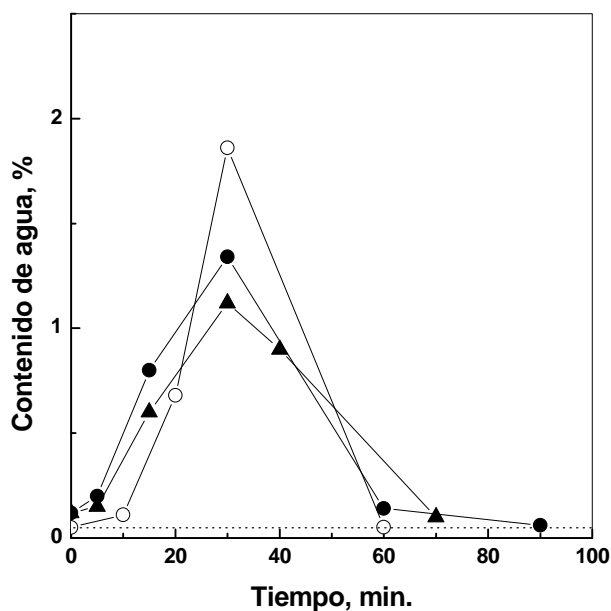
**Figura 4.4.** Evolución del contenido de ácidos grasos libres en biodiésel para diferentes materias primas en función del tiempo de reacción.  $R=20$ .  $T=280$  °C. (●) Aceite de pollo. (○) Aceite de soja refinado. (▲) Aceite usado en cocina.

La Figura 4.5 muestra la evolución del contenido de agua en la mezcla reaccionante antes de la eliminación del metanol residual, en función del tiempo para las tres materias primas estudiadas. En todos los casos se verifica un mismo comportamiento, tipo volcán, con un máximo en contenido de agua a los 30 minutos de reacción.

Las normas ASTM D6751 [20] y EN 14214 [21] establecen un contenido de agua máximo en el biodiésel de 0,05%. Si evaluamos los valores de la Figura 4.5 podemos ver que este valor límite se obtiene solo a tiempos de reacción mayores que 60 minutos para todas las materias primas. A menores tiempos de reacción, la reacción supercrítica no produce un biodiésel apto para comercialización y el contenido final debe ser ajustado por una operación unitaria que remueva el agua excedente.

Una primera cuestión a develar es si el aumento inicial en el contenido de agua proviene de la esterificación de FFA o no. Si así fuera la concentración de agua sería máxima para el aceite de pollo y casi nula para las otras materias primas. Sin embargo este no es el caso y el contenido final de agua es el mismo independientemente del tipo de materia prima utilizada. Solo depende del tiempo de reacción. Esto nos lleva a pensar en la decarboxilación de los FFA como causa de la brusca caída inicial en el caso del aceite de pollo. Desde el punto de vista termodinámico esta reacción de los FFA está más beneficiada que la esterificación.



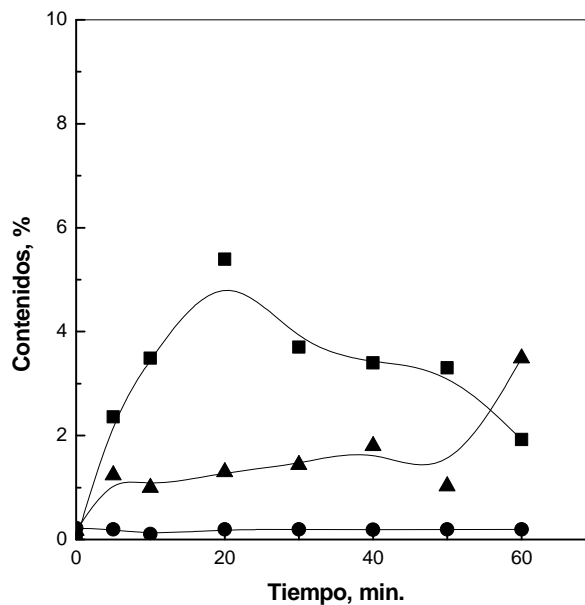


**Figura 4.5.** Contenido de agua en función del tiempo de reacción.  $R=20$ .  $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
 (●)Aceite de pollo. (○)Aceite de soja refinado. (▲)Aceite usado en cocina. Línea punteada: valor máximo especificado por la norma.

El aumento inicial en el contenido de agua puede explicarse por la reacciones de descomposición de glicerol (reacciones (11) y (12)). A los fines de verificar esta posibilidad, se realizaron una serie de experimentos, los que se describen en el Capítulo 3, apartado 3.1.2.1, cargando en el reactor glicerol y metanol.

La Figura 4.6 muestra los resultados obtenidos en la reacción del glicerol con metanol supercrítico para distintos tiempos de reacción para una relación molar metanol/glicerol ( $R'$ ) igual a 15. Este valor fue elegido considerando que en una experiencia típica de transesterificación con  $R$  igual a 20, la  $R'$  debe ser aproximadamente 15-16. Este valor surge de considerar que para producir una

molécula de glicerol se consumen tres de metanol, y además puede haber un consumo adicional del mismo en reacciones secundarias. En principio, se esperaba que para una  $R'$  igual a 15, la reacción de descomposición no fuera significativa debido a que el glicerol se encuentra sumamente solvatado. En cambio, para una  $R'$  igual a 6 la solvatación es mucho menor por lo que la descomposición del glicerol se ve más favorecida. Para una  $R'$  igual a 10 se esperaba encontrar un comportamiento intermedio. A pesar de eso los resultados obtenidos fueron diferentes ya que para las tres  $R'$  se obtuvo casi lo mismo y por esta razón solo se muestran los resultados obtenidos para una relación igual a 15.



**Figura 4.6.** Resultado de la reacción de glicerol con metanol supercrítico.  $R' = 15$ .

(▲) Contenido de agua. (●) Contenido de acidez. (■) Variación en el peso.

Del análisis de la Figura 4.6 se pueden plantear las siguientes cuestiones:

(i) se genera agua por reacción, (ii) hay una pérdida de masa en los productos de reacción lo que indica que existe formación de compuestos volátiles y (iii) el contenido de acidez no sufre modificación. Por lo tanto se puede concluir que en las condiciones de reacción de transesterificación supercrítica no catalítica de glicéridos, el glicerol y el metanol pueden reaccionar formando agua y compuestos volátiles. En este caso, las reacciones que pueden producir agua son la (10), (11), (12), (13) y (14) (ver Tabla 4.4). Por los valores de sus constantes de equilibrio, sin duda las más favorecidas son la (11) y la (12), siendo las restantes menos probables. Las reacciones (11) y (12) producen, además de agua, acroleína y acetol respectivamente. La acroleína tiene un punto de ebullición de 57 °C, en tanto que el acetol, de 145 °C, con lo que no se puede justificar una pérdida de peso a través de estas reacciones. La única posibilidad de justificar la misma es suponer que además de las reacciones (11) y (12) ocurre en paralelo la (15) (reacción de reformado con formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) que también se encuentra muy beneficiada desde el punto de vista termodinámico. Además el hecho de que R no tenga mucha influencia sobre los resultados obtenidos coincide con el alto valor de las constantes de equilibrio para las reacciones (11), (12) y (15). Otra posibilidad, menos probable para justificar formación de agua y pérdida de peso es suponer que solamente se produce la reacción (14) con formación de dimetiléter y agua. Dicho éter tiene un punto de ebullición de -24 °C. En este caso debería existir una relación lineal

entre la pérdida de peso y el contenido de agua (con una constante de proporcionalidad de 2,55 que es la relación de pesos moleculares de dimetiléter y agua). Por lo que se ve en la Figura 4.6 esto no es así. Sin embargo y de acuerdo a lo indicado anteriormente, el metanol en estado supercrítico adquiere una alta reactividad, por lo que en principio no se puede descartar que esta reacción se produzca.

#### ***4.5.3. Búsqueda de productos de descomposición de glicerol***

La búsqueda de productos de descomposición que confirmen la ocurrencia o no de las reacciones indicadas anteriormente, se realizó mediante cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masa (GC-MS). La tarea se complica cuando se trata de buscar dichos productos en el biodiésel porque a la incertidumbre propia de saber a priori lo que se está buscando, se suma el hecho de que por tratarse de una mezcla de varios compuestos, alguno de ellos, o varios, pueden enmascarar a los productos buscados. Por ello se prefirió explorar la presencia de los mismos en el metanol recuperado luego del proceso de destilación atmosférica, puesto que a pesar de que solo se “verían” productos de descomposición “livianos” con temperaturas de ebullición próximas a la del metanol, esto ya será prueba suficiente a los fines de confirmar que dichas reacciones se producen.

En este sentido, se realizaron análisis de GC-MS de acuerdo a la metodología indicada en el Capítulo 3, apartado 3.2, de una muestra de metanol

recuperado de una experiencia de transesterificación de aceite de soja refinado realizada en las siguientes condiciones:  $R= 20$ ,  $T= 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\theta= 60$  minutos.

Además de metanol se encontraron:

- ✓ Acetona:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  ( $T_{\text{eb}}= 56^{\circ}\text{C}$ )
- ✓ Acetol:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
- ✓ Dimetil acetal:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  ( $T_{\text{eb}}= 89,7^{\circ}\text{C}$ )

La presencia de acetona se justificaría a través de la reacción (17) que es la hidrogenación de acetol, reacción ésta también muy beneficiada desde el punto de vista termodinámico. Claro, para que la misma ocurra es necesario que también se produzcan las reacciones (12) y (15).

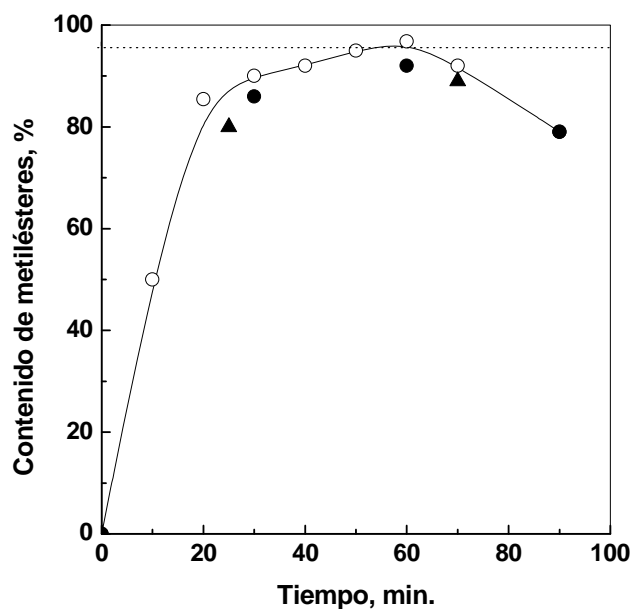
Corma y col. [39] proponen un esquema complejo de reacciones de descomposición del glicerol, que se muestra en la Figura 4.7. Como se observa, dos compuestos encontrados en los análisis de GC-MS, acetol y acetona, se encuentran dentro de este esquema (marcados con círculos).

Los resultados de GC-MS confirman entonces que el glicerol se descompone, en las condiciones de reacción, en productos de menor peso molecular a través de distintos caminos que involucran pérdida de agua y transferencia de hidrógeno.



evaluadas en función del tiempo de reacción, luego de la eliminación del metanol residual. Nuevamente se observa un comportamiento tipo volcán similar para las tres materias primas. El aumento es marcado en los primeros 20 minutos de reacción, luego hay una zona entre los 20-60 minutos donde la reacción se desacelera, para luego disminuir luego de los 60 minutos. La línea de puntos horizontal que se observa en la Figura indica el valor mínimo de metilésteres permitido por la norma EN 14214 [21] Puede verse que sólo un punto cumple la restricción y es a los 60 minutos de reacción.

Si nuevamente prestamos atención a las reacciones la Tabla 4.4, el contenido de metilésteres (FAME) puede decrecer por: (i) esterificación reversible con glicerol (reacciones (1)-(3)), (ii) hidrólisis reversible (reacción (9)) y (iii) decarboxilación de FFA irreversible (reacción (20)). La primeras dos reacciones podemos descartarlas puesto que los contenidos de glicerol libre, glicéridos y agua son muy pequeños para tiempos de reacción de 60 minutos o mayores. Sólo hay una reacción posible que consuma metilésteres y es la decarboxilación de FAME.



*Figura 4.8. Contenido de metilésteres en función del tiempo de reacción. R= 20. Temperatura de reacción= 280°C. (●)Aceite de pollo. (○)Aceite de soja refinado. (▲)Aceite de cocina usado. Línea punteada: contenido mínimo establecido en la norma EN 14214 (96,5%) [21].*

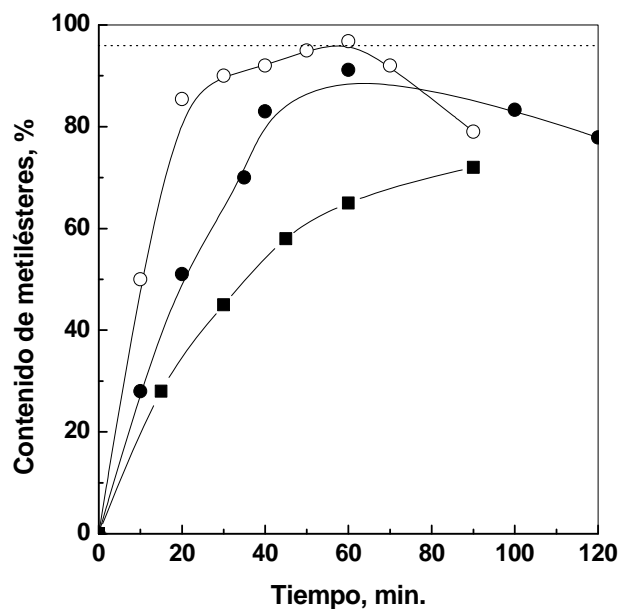
En la Figura 4.9 se puede ver una gráfica similar del contenido de metilésteres en función del tiempo de reacción para aceite de soja refinado para distintos valores de R. Sólo para R= 20 es alcanzado el valor mínimo de contenido de metilésteres especificado por las normas de calidad. Puede observarse que el máximo se desplaza a mayores valores de tiempo de reacción cuando R decrece de 10 a 6. En tanto que la posición es casi la misma cuando la relación molar es de 20. Por otro lado, la pendiente de la curva luego del máximo es menor que antes del mismo. Esto indica que las reacciones de



descomposición de metilésteres son más lentas que la reacción de transesterificación.

Si la principal reacción secundaria de descomposición de los metilésteres es la decarboxilación, entonces satisfacer el límite establecido por la norma aparece como algo sumamente complicado. Sin embargo, tanto la decarboxilación de FFA como la de FAME producen parafinas y olefinas, compuestos que si bien reducen el contenido de metilésteres, no alteran la aptitud del biodiésel para su uso en motores. Por el contrario, el índice de cetano de las parafinas de cadena lineal es más alto.

Se puede concluir entonces que para el caso del biodiésel obtenido mediante el método supercrítico será necesario replantear las normas de calidad estableciendo nuevos límites en particular en lo referido al contenido mínimo de metilésteres. Sin embargo, es interesante estudiar que pasa con otras importantes propiedades especificadas en las normas con el biodiésel obtenido en condiciones supercríticas.



*Figura 4.9. Reacción con aceite de soja refinado. Contenido de metilésteres en función del tiempo de reacción y de R. Temperatura de reacción= 280 °C. (■)R= 6. (●)R= 15. (○)R= 20. Línea punteada: contenido mínimo establecido por la norma EN 14214 (96,5%) [21].*

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de contenido de metanol y agua luego del paso de eliminación de metanol no reaccionado mediante destilación atmosférica. Puede verse que en todos los casos el procedimiento utilizado es efectivo puesto que se obtienen valores residuales menores a los especificados por la norma EN 14214 [21] (0,2%). Durante el proceso también se elimina agua de los productos de reacción puesto que los contenidos finales obtenidos son inferiores a los indicados las normas (0,05%). Esta información es valiosa a los fines de asegurar que un contenido elevado de dichos compuestos

no enmascare el valor de otras propiedades importantes (viscosidad) como son las que se discuten a continuación.

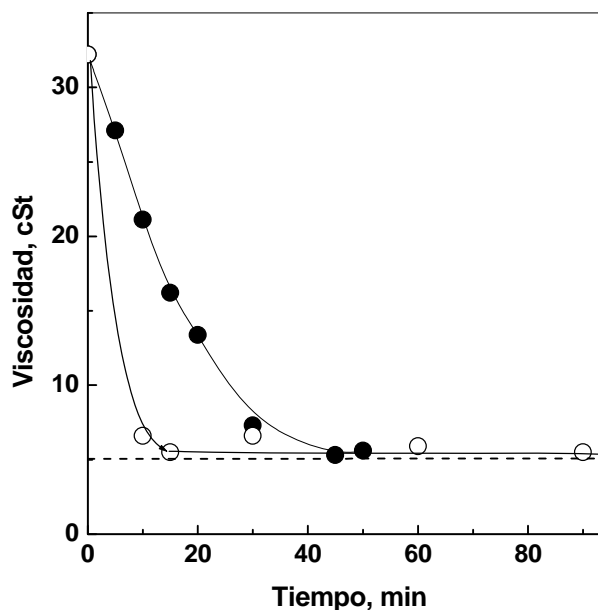
*Tabla 4.6. Contenido de metanol y agua en función del tiempo de reacción. R= 15.*

Tiempo de reacción (min)	Contenido de metanol (%)	Contenido de agua (%)
20	0,10	-
30	0,12	-
90	0,05	0,04
120	0,08	0,05

#### **4.6.2. Viscosidad del biodiésel**

La norma americana ASTM D6751 [20] establece un rango de valores de viscosidad cinemática medida a una temperatura de 40 °C, de entre 1,9-6,0 cSt, en tanto que para la norma europea EN 14214 [21] el rango se establece entre 3,5-5,0 cSt. En la Figura 4.10 se muestra la evolución de la viscosidad del biodiésel final obtenido a partir de aceite de soja refinado en función del tiempo de reacción para dos valores de R (15 y 20). Se observa una caída en los valores de viscosidad cinemática a medida que aumenta el tiempo de reacción, lo cual es indicativo de un avance de la reacción de transesterificación. Este avance es mayor a medida que aumenta el valor de R, alcanzándose para tiempos de reacción largos, mayores a 60 minutos, valores de viscosidad especificados por las normas. La disminución de la viscosidad es principalmente debida a la transformación de triacilgliceroles en metilésteres de ácidos grasos, y se incrementa a mayores valores de R.

Se puede decir que la metodología empleada permite obtener un combustible que cumple con las normas de calidad vigentes en cuanto a viscosidad.

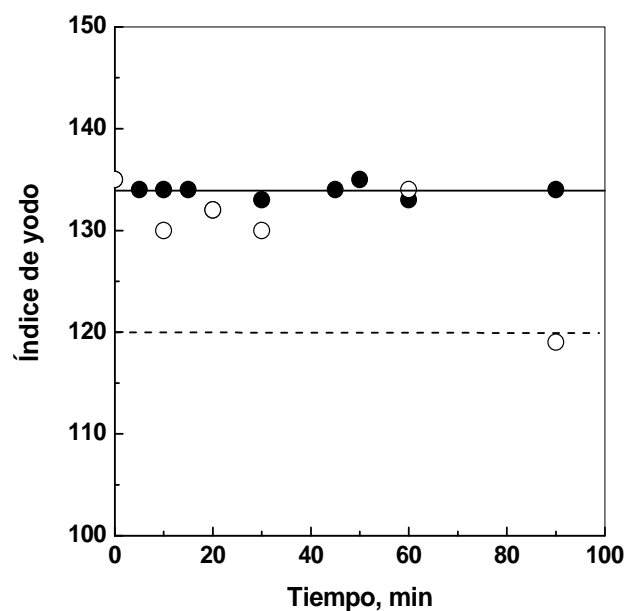


*Figura 4.10. Viscosidad cinemática (40 °C) del biodiésel como una función del tiempo de reacción para diferentes valores de R. (●)R=15. (○)R=20. Línea punteada: valor máximo permitido por la norma EN ISO 3104.*

#### **4.6.3. Índice de yodo del biodiésel**

Otra propiedad que debe ser medida es el índice de yodo (IV). El IV es una medida directa del grado de insaturación de un determinado compuesto, en este caso de los ácidos grasos constitutivos de los triglicéridos del aceite utilizado. En la Figura 4.11 se representan los valores de índice de yodo de las distintas muestras de biodiésel obtenido a partir de aceite de soja refinado luego

de la eliminación de agua y metanol residual en función del tiempo de reacción y obtenidos para distintos valores de R (15 y 20). Se observa que para una R=15 los valores de índice de yodo (IV) no se ven afectados por la reacción de transesterificación, manteniendo el valor correspondiente al aceite de soja utilizado como materia prima (IV=134). En tanto que para un valor de R= 20 se observa que los valores de IV se mantienen aproximadamente constantes e iguales al de la materia prima para tiempos de reacción menores a 60 minutos, pero para tiempos mayores se observa una caída de 15 puntos en dicho valor. Una modificación del IV es indicativa de que la reacción con metanol supercrítico altera la estructura de los ácidos grasos constitutivos, produciendo otros compuestos además de los metilésteres correspondientes. La reducción del valor de índice de yodo puede ser debido a dos causas: (i) la metoxilación de la cadena alquílica por ataque a los dobles enlaces por el metanol en estado supercrítico (reacción (23)), (ii) la metoxilación de nuevos compuestos (alquenos) productos de la decarboxilación de FFA y FAME (reacciones (21) y (22)). El bajo valor de las constantes de equilibrio, indica que las mismas están poco beneficiadas desde el punto de vista termodinámico y en principio se podrían descartar. Sin embargo, aquí surge nuevamente el argumento de la alta reactividad del metanol en estado supercrítico.



**Figura 4.11.** Valores de iodo vs. tiempo de reacción para diferentes valores de R.

(●)R=15. (○)R=20. Línea punteada: valor máximo permitido por la norma

EN 14111.

Por lo tanto cuando la R utilizada es igual a 20 y para altos tiempos de reacción (de 60 minutos o mayores) el IV puede caer. En el caso de utilizar aceite de soja, el cual tiene alto contenido de compuestos insaturados (alto IV), una reducción en el valor de IV es bienvenida porque según se indicó en el Capítulo 1 (Tabla 1.3) la norma europea especifica un valor máximo de 120, con lo que se estaría cumpliendo también esta especificación al utilizar las anteriores condiciones de reacción en el método supercrítico.

Otras propiedades importantes que especifica la norma han sido determinadas para el biodiésel obtenido por el método supercrítico. Los resultados se indican en la Tabla 4.7 y corresponden al análisis realizado sobre el combustible luego del paso de eliminación del metanol residual. Se puede observar que la técnica supercrítica empleada produce un aumento en el valor de acidez libre en el biodiésel, desde un valor de 0,14 (aceite de soja refinado) a 1,5%. Este último es mayor que el máximo permitido por las normas. El contenido de agua sin embargo se encuentra dentro de los límites permitidos. Por lo tanto el biodiésel deberá someterse a una operación de refinado para ajustar el nivel de acidez, mientras que el contenido de agua deberá ser disminuido o bien no modificado.

*Tabla 4.7. Principales propiedades del biodiésel obtenido mediante el método supercrítico.*

<b>Propiedades</b>	<b>Valores especificados*</b>	<b>Valores experimentales</b>
Punto de inflamación, °C	130 Mín.	>130
Punto de niebla, °C	-	3,2
Contenido de agua (ppm)	500 Máx.	450
Viscosidad (cSt)(40°C)	1,9-6,0	5,5
Carbón Conradson (% masa)	0,05 Máx.	0,02
Índice de cetano	47 Mín.	55,9
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,87-0,89	0,876
FFA, % (g ácido oleico/100 g)	0,27 Máx.	1,5
Cenizas sulfatadas (% masa)	0,02 Máx.	0,015
Glicerol libre/combinado (% masa)	0,02/0,24 Máx.	0,02/0,2
Metanol (% masa)	0,2 Máx.	0,15

\* Valores especificados por las normas ASTM D6751 y EN 14214.

#### 4.7. Consumo específico de metanol

Un aspecto muy importante a tener en cuenta, puesto que contribuye en gran medida a la economía global del proceso, es el consumo específico de metanol. En general tanto en las patentes como en los trabajos publicados sobre biodiésel obtenido mediante transesterificación con metanol supercrítico, nada se ha informado referido a este punto, a pesar de su importancia a los fines de definir si el proceso es viable o no.

La Tabla 4.8 muestra los rendimientos máxicos de la fase FAME para dos reacciones diferentes. El rendimiento máxico promedio obtenido fue 103 %. El rendimiento ( $R_{FAME}$ ) se calcula considerando la masa de FAME obtenida ( $W_{FAME}$ ) y se la refiere a la masa original ( $W$ ) del aceite utilizado, según la siguiente fórmula:

$$R_{FAME} (\%) = \frac{W_{FAME}}{W} 100$$

El rendimiento normal debería ser 100,45 %. Este valor sale de considerar reacción total, es decir, la incorporación de 3 moléculas de MeOH y la eliminación de una de glicerol. La pequeña diferencia (0,45%) resulta del mayor contenido de hidrógeno que aportan las tres moléculas de metanol en comparación al glicerol. Por otro lado, la diferencia en masa restante (2,55%) se debe a las reacciones secundarias.

El rendimiento del proceso convencional con catalizador alcalino no supera en el mejor de los casos el 95-96% [40], por lo que podemos decir que la



metodología propuesta garantiza entre 7-8 % de rendimiento adicional, hecho éste que mejora notablemente la economía global del proceso.

Por otro lado y continuando con el análisis de la factibilidad del proceso planteado, y según se indica en la Tabla 4.8, el consumo específico de metanol es un 30 % mayor que el valor teórico (~10,8%). Este valor es significativo y afecta negativamente a la economía del proceso si se lo compara con el consumo que presenta el método convencional que es muy próximo al teórico, constituyendo una desventaja manifiesta que se suma al mayor costo energético del proceso supercrítico. Estas desventajas deberán compensarse con el procesamiento de materias primas de menor calidad y costo, y además con la simplificación del proceso de refino, para que el proceso sea viable económicamente.

**Tabla 4.8.** Valores de rendimiento de biodiésel obtenidos en dos reacciones de transesterificación utilizando aceite usado en cocina.  $R = 20$ , temperatura = 280 °C.

Balance de masas de los componentes, g								Relaciones, %	
(A)	(B)	(C)	(A+B-C)	(D)	(E)	(C-D-E)	(B-D)	Consumo MeOH/TG	Rend. FAME/TG
17,78	12,70	29,88	0,6	10,12	18,28	1,4800	2,58	14,51	102,81
17,38	12,60	29,42	0,56	10,13	17,94	1,3533	2,47	14,21	103,22

Donde:

(A): Aceite

(B): Metanol

- (C): Productos no volátiles
- (A+B-C): Productos volátiles
- (D): Metanol destilado
- (E): Fase FAME (metilésteres de ácidos grasos)
- (C-D-E): Diferencia de destilados
- (B-D): Consumo de metanol

El aumento de masa se puede explicar mediante la ocurrencia de reacciones de descomposición del glicerol que aumentan el “pool” de combustible. Estas reacciones no justificarían un mayor consumo de metanol. Este mayor consumo solamente se justificaría por la ocurrencia de las reacciones (9), (14) y (21)-(23), de la Tabla 4.4.

#### **4.8. Conclusiones**

1) La metodología planteada de obtención de biodiésel con metanol supercrítico consistente en un sistema simple de un paso de reacción en condiciones “suaves” de presión y temperatura, permite obtener un combustible que, con una operación de refino adecuada, cumple con las normas de calidad vigentes, partiendo desde materias primas de diferente calidad. En este sentido y a diferencia de los procesos convencionales que utilizan catálisis homogénea o heterogénea la metodología propuesta no requiere de un tratamiento previo de la materia prima a los fines de adecuar su calidad.

2) El proceso no genera glicerol libre y combinado en cantidades apreciables lo cual es una clara ventaja frente a los procesos convencionales.

Esto soluciona dos problemas importantes de los mismos, como son: i) la eliminación de glicerol residual mediante lavados sucesivos con agua, lo que aumenta el costo de procesamiento y demanda la necesidad de tratar los efluentes acuosos, y ii) soluciona la problemática actual de los productores sobre que tipo de utilidad darle al glicerol subproducto del proceso. El glicerol se descompone en las condiciones de reacción supercríticas produciendo agua, compuestos volátiles y otros productos que se incorporan al biodiésel.

3) A los fines de obtener un combustible que cumpla las normativas vigentes, es necesario adecuar la calidad de la corriente de salida del reactor supercrítico mediante la eliminación del metanol no reaccionado y el ajuste, mediante alguna operación unitaria adecuada, de los contenidos de acidez libre y en menor medida del agua.

4) Las condiciones operativas que dentro de las condiciones impuestas permiten optimizar los tiempos de reacción son:  $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ bar}$  y  $R=20$ . En estas condiciones el tiempo de reacción necesario es de 60 minutos. Para mayores tiempos de reacción se verifica una degradación de los metilésteres que en principio no afectaría la calidad del combustible.

5) En las condiciones de reacción estudiadas en el reactor supercrítico ocurren de manera simultánea otras reacciones además de las correspondientes a la transesterificación, como ser: esterificación, decarboxilación, hidrólisis, descomposición y reformado de glicerol. Esta red de reacciones es compleja y

el planteo de la cinética del sistema parece ser una tarea bastante complicada y es una línea de trabajo que excede el alcance del presente trabajo de Tesis.

6) La metodología planteada presenta dos desventajas claras frente a la convencional que son: i) un mayor consumo específico de metanol (30% superior) y ii) una mayor demanda energética.

7) Por otro lado, y como ventajas se pueden mencionar: i) la posibilidad de procesar materias primas de menor calidad y costo, ii) la simplificación del proceso de refinado, iii) la obtención de un mayor rendimiento puesto que la metodología propuesta garantiza entre 7-8 % de rendimiento adicional. Sin duda todas estas ventajas mejoran notablemente la economía global del proceso.

## **Capítulo 5**

# **Desarrollo de un proceso integrado para la producción de biodiésel**

Tal como se indicó en el Capítulo 2, uno de los objetivos específicos a desarrollar dentro del presente trabajo de Tesis es el desarrollo de un proceso continuo para la producción de biodiésel agregando a las etapas de reacción y refino, las etapas de eliminación del metanol no reaccionado y el agua en evaporadores flash de funcionamiento adiabático y las de intercambio y recuperación de calor. Es decir, plantear un esquema integrado de operaciones unitarias que sumadas a la etapa de reacción, permitan procesar materias primas grasas de distinta calidad transformándolas en un combustible para motores diésel que cumpla las normativas de calidad vigentes.

### ***5.1. Introducción***

Un proceso supercrítico integrado para la producción de biodiésel comprende además de las etapas de reacción, distintas etapas de eliminación de metanol no reaccionado, y un ajuste de los contenidos de agua y acidez libre. Dichas etapas son necesarias para obtener un combustible que cumpla las especificaciones de calidad previstas en las normativas vigentes. Con el fin de optimizar el proceso y las condiciones operativas, es necesario incorporar estas etapas para poder realizar un estudio integral del proceso.

Como se indicó en el Capítulo 1, la normativa europea especifica un valor máximo de metanol residual en el biodiésel del 0,2 % (EN 14214), en tanto que la ASTM no. Esta última lo fija de manera indirecta a través del punto de ignición (flash point). Los distintos ensayos demuestran que un contenido de

metanol residual tan bajo como el 1 % puede disminuir el punto de ignición desde los 170 °C hasta un valor por debajo de los 40 °C. Al especificar la norma ASTM un punto de ignición mínimo de 130 °C, limita de manera indirecta *el contenido de metanol residual a < 0,1 %*.

Los bajos valores especificados por las normas tienen por objetivo no afectar de manera significativa al punto de ignición y al índice de cetano del combustible, tornando más seguro su transporte y almacenamiento, además de mejorar su desempeño en motor. Por otro lado, y desde el *punto de vista económico* es necesario reducir el contenido de metanol residual de la corriente que abandona el evaporador todo lo que se pueda, puesto que este metanol recuperado se recicla a la alimentación del reactor de transesterificación para mejorar la economía del proceso.

La presencia de agua es problemática en el proceso de producción de biodiésel. La deshidratación de la materia prima grasa en el proceso convencional con catalizador alcalino, se realiza para prevenir la formación de hidróxido de sodio acuoso que transforma los triglicéridos en jabones. En el proceso con catalizador ácido, la deshidratación es necesaria para evitar la desactivación del mismo (ácido mineral). Por el contrario, el proceso supercrítico es tolerante de agua, sin resultar necesario un tratamiento previo riguroso de la materia prima en cuanto a contenido de agua se refiere. Por otro lado y de acuerdo a lo indicado en el Capítulo anterior, parte del agua que egresa del reactor supercrítico no necesariamente proviene de la alimentación,

sino que puede producirse en el mismo reactor. De todas formas y para las condiciones de reacción seleccionadas el contenido de agua luego de la etapa de reacción es muy cercano al especificado por las normas, por lo que no representaría un problema. Sin embargo, es conveniente en la medida de lo posible tratar de reducir lo máximo posible dicho contenido, puesto que el biodiésel es altamente higroscópico y puede absorber humedad del ambiente durante su almacenamiento y transporte.

En el Cap. 4 se dejó claramente establecido que una de las desventajas de la metodología supercrítica planteada, es la mayor demanda energética, de aquí que sea necesario implementar procesos que permitan una alta tasa de recuperación de calor. D'Ippolito y col. [1] y Goto y col. [2] plantean que el equipamiento más adecuado para reducir el costo energético del proceso y obtener una mayor recuperación de calor, es la utilización de intercambiadores de calor y evaporadores flash. En principio, es posible eliminar el metanol no reaccionado y el agua mediante el aprovechamiento de la carga entálpica de la corriente que abandona el reactor supercrítico en un sistema de evaporación tipo *flash*. Este sistema puede ser adiabático (sin aporte de calor adicional) o isotérmico (con aporte de calor y temperatura constante). El funcionamiento adiabático es más simple y económico, pero la posibilidad de su aplicación depende fundamentalmente del contenido entálpico de la corriente que abandona el reactor.



Entonces, es fundamental que antes de ingresar al evaporador, la corriente de productos posea una carga térmica suficiente como para asegurar que: i) el biodiésel que abandona por el fondo al tanque de flash cumpla las especificaciones en cuanto a contenido de agua y metanol residual, ii) no se produzca un sobrecalentamiento de la fase vapor que abandona el flash que ocasione un arrastre excesivo de FAME o FFA en dicha corriente, y iii) no se afecte el funcionamiento de las válvulas de contrapresión y expansión necesarias para el funcionamiento del sistema.

A continuación se tratará de dar una respuesta a lo anterior acudiendo a la simulación del proceso de destilación flash adiabática.

### *5.2. Simulación del funcionamiento de un evaporador adiabático de metanol no reaccionado*

El funcionamiento del mismo puede interpretarse o modelarse recurriendo a los clásicos conceptos del equilibrio líquido-vapor. El funcionamiento del equipo fue simulado utilizando el software HYSYS 3.1. (Hyrotech System), que dispone de una amplia base de datos y propiedades de compuestos, algoritmos para calcular presiones de vapor, coeficientes de fugacidad y actividad, etc.

La simulación se llevó a cabo teniendo en cuenta tres aspectos básicos:

- 1) Selección de los compuestos químicos que intervienen en el proceso de simulación.

- 2) Selección de un adecuado paquete termodinámico (Fluid Package).
- 3) Selección de las unidades de operación, corrientes de materia y energía y condiciones operativas que componen el entorno de simulación.

### ***5.2.1. Selección de los compuestos químicos***

La mayoría de los compuestos químicos (reactivos y productos) que intervienen en el proceso de producción de biodiésel por el método supercrítico aparecen en la biblioteca de compuestos del simulador. Aquellos compuestos no disponibles en la biblioteca de compuestos del simulador fueron especificados haciendo uso de la herramienta "Hypo Manager" que dispone HYSYS 3.1. Esta herramienta permite definir un nuevo componente mediante el ingreso de un número de propiedades tales como: estructura UNIFAC, punto de ebullición normal, densidad y propiedades críticas del mismo, a los fines de estimar sus propiedades termodinámicas mediante el empleo del método clásico de contribución de grupos.

### ***5.2.2. Selección del paquete termodinámico***

La adecuada selección del paquete termodinámico tiene una fuerte influencia en los cálculos de los equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor, por tal motivo, esta etapa es de significativa importancia.

Debido a la presencia de compuestos altamente polares como ser metanol y glicerol, se hace necesario el empleo de modelos termodinámicos de actividad tales como NRTL (Non-Random Two Liquid) ó UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) para predecir los coeficientes de actividad binarios en fase líquida. A los fines de realizar cálculos para el equilibrio líquido-vapor se empleó una combinación de modelo de actividad (NRTL) con una ecuación de estado (SRK ó Peng Robinson) para predecir los coeficientes binarios de actividad. Aquellos coeficientes binarios de actividad que no pudieron ser calculados con el modelo antes citado, fueron calculados haciendo uso del modelo UNIFAC-VLE [3].

### ***5.2.3. Selección de las unidades de operación y condiciones operativas***

Las unidades de operación como así también las corrientes de materia y de energía que constituyen el entorno de simulación se muestran en la Figura 5.1.

1) Unidades de operación.

Reactor tubular isotérmico (R).

Separador flash adiabático (S).

Válvula de expansión.

2) Corrientes de materia

Corriente de entrada al reactor.

Corriente de salida del reactor y de ingreso a la válvula de expansión.

Corriente de salida de la válvula de expansión y de ingreso al separador.

Corriente de salida del vapor en el separador flash.

Corriente de salida del líquido en el separador flash.

3) Corriente de energía del separador flash.

Para la simulación, se asumen las siguientes hipótesis:

1) A la salida de la válvula de expansión se forman una fase vapor y una fase líquida. La fase vapor se forma a expensas de la fase líquida absorbiendo calor.

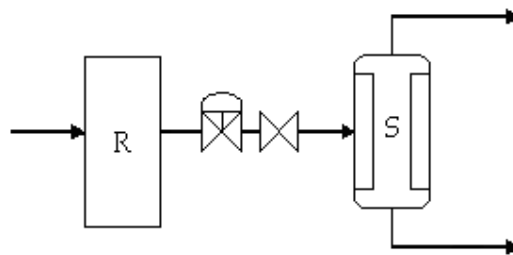
2) El líquido y el vapor tienen el tiempo de contacto suficiente para lograr el equilibrio.

3) La presión de líquido y de vapor son iguales a la del separador flash, es decir, que no existe pérdida de carga en el mismo.

4) Existe sólo una fase de líquido y una de vapor.

5) No existen reacciones químicas.

La simulación se realizó suponiendo estado estacionario en la válvula de expansión y el separador flash adiabático.



**Figura 5.1.** Esquema de equipos involucrados en la simulación del separador (S).

#### 5.2.4. Estimación de las condiciones operativas en la corriente de entrada a la válvula de expansión

Previo a la simulación del funcionamiento de la válvula de expansión y del separador flash adiabático, se realizó una estimación de la composición de la corriente de entrada a la válvula de expansión a partir de la información obtenida en el Cap.4 para las condiciones de reacción optimizadas.

Para proceder a efectuar los cálculos correspondientes, se consideró al reactor y al separador flash operando en forma continua disponiéndose como información de partida (ver Capítulo 4), de la relación molar metanol/triglicéridos,  $R=20$ , un consumo específico de metanol por reacción de 4, y el porcentaje de pérdida de masa debida a formación de compuestos volátiles del 3%. Las condiciones y composición de la corriente de entrada a la válvula de expansión se indican en la Tabla 5.1.

*Tabla 5.1. Condiciones y composición de la corriente de entrada a la válvula de expansión.*

Condiciones de operación		Composiciones, %								
P, bar	T, °C	FAME	MeOH	H <sub>2</sub> O	FFA	Gly	MG	DG	TG	CO <sub>2</sub>
110	---	62,165	33,6	0,5	1,72	0,0126	0,188	0,019	0,007	1,8

Conviene aclarar que no se especifica la temperatura de entrada a la válvula de expansión puesto que y como resultado de la simulación dicho valor deberá determinarse considerando los requerimientos enumerados más abajo.

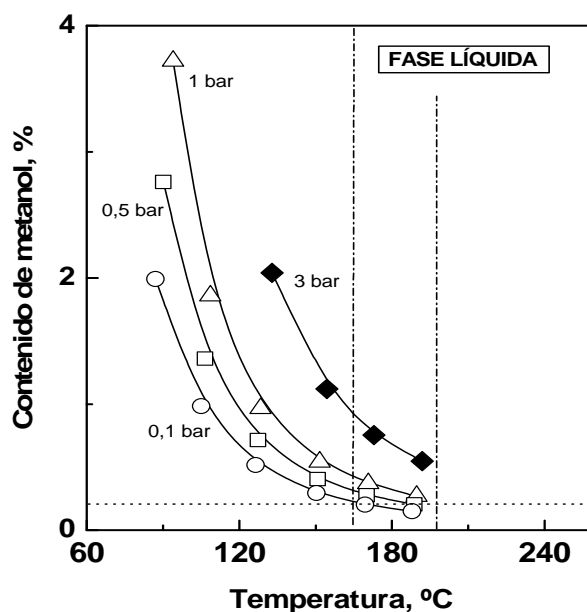
La metodología de simulación consistió en ir modificando la caída de presión en la válvula de expansión, a los fines de ir obteniendo distintos valores de presión, temperatura y composición de la corriente de salida de la misma.

### ***5.3. Resultados de la simulación del evaporador flash adiabático***

Como se indicó anteriormente, es necesario optimizar las condiciones de trabajo del separador flash atendiendo a los siguientes requerimientos: i) obtener una corriente líquida (biodiésel), bajo especificación, en cuanto a contenido de agua y metanol residual, ii) minimizar el contenido de ácidos grasos libres y de FAME en la corriente de vapor rica en metanol que abandona el mismo, y por último, iii) maximizar la recuperación de calor.

Sin duda la eliminación de metanol de la corriente líquida insumirá la mayor carga entálpica de la corriente de entrada. En la Figura 5.2 se representa la variación del contenido de *MeOH* en el líquido que sale del separador *flash* en función de la temperatura de la corriente de entrada al mismo, para distintos valores de presión de operación, obtenidos para funcionamiento adiabático. Los resultados indican que a medida que aumenta la presión (menor caída de presión en la válvula de expansión) es mayor el contenido de metanol que contiene la corriente líquida que egresa del separador, lo mismo ocurre al disminuir la temperatura de dicha corriente. Luego y para cumplir la especificación serán necesarias mayores temperaturas en el separador a medida que aumenta la presión. Para una presión de 0,1 bar (1,1 bar absoluto) y valores

de temperatura en el rango de 170-190 °C se obtiene un biodiésel que cumple la especificación con valores de metanol residual < 0,2%. Por el contrario para valores de presión de 1 bar se requieren temperaturas de entrada al separador > 190 °C.

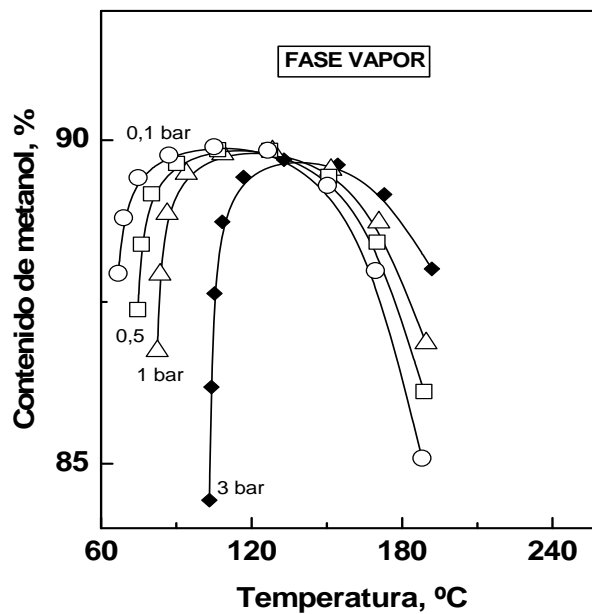


**Figura 5.2.** Contenido de metanol residual en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de entrada. Línea horizontal punteada: máximo valor permitido por la norma. Líneas verticales punteadas: rango de trabajo donde se cumple la especificación para una presión absoluta igual a 1,1 bar.

En la Figura 5.3 se representa la variación del contenido de MeOH en la corriente de vapor que abandona el separador flash en función de la temperatura de la corriente de entrada al mismo, para distintos valores de

presión de operación. Se observa que el contenido de metanol en la corriente de vapor disminuye en general a medida que aumenta la presión a temperatura constante.

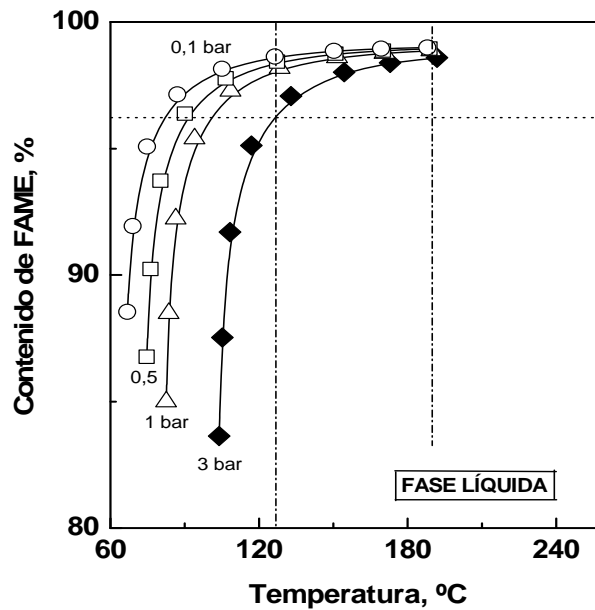
Como era de esperar y a los fines de recuperar la mayor cantidad de metanol posible, y cumplir con la especificación de metanol en el líquido es conveniente operar a bajas presiones (0,1 bar) y temperaturas el rango de 170-190 °C. Para estas condiciones el contenido de metanol en la fase vapor se ubica entre 88-90%.



*Figura 5.3. Contenido de metanol residual en la corriente de vapor que abandona por cabeza el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de entrada.*



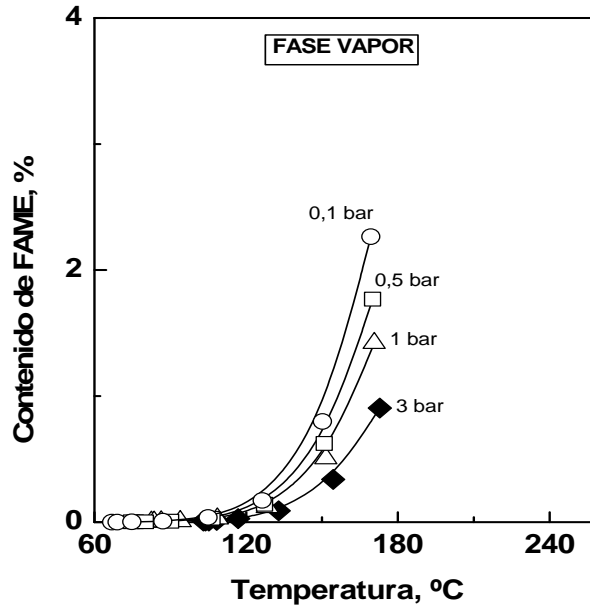
En la Figura 5.4 se representan los valores de contenidos de FAME en la corriente líquida que abandona el separador en función de la temperatura de entrada al mismo. Se observa que a medida que aumenta la temperatura y para presiones bajas (0,1 y 1 bar), la concentración de FAME supera el valor especificado por norma para valores de temperatura superiores a 120 °C.



**Figura 5.4.** Contenido de FAME en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación. Línea horizontal punteada: mínimo valor permitido por la norma EN14214. Líneas verticales punteadas: rango de trabajo donde se cumple la especificación.

En cuanto al contenido de FAME en la corriente de vapor se puede decir que el mismo aumenta a medida que la temperatura aumenta y que la presión disminuye (ver Figura 5.5). Esto significa que conviene trabajar a bajas

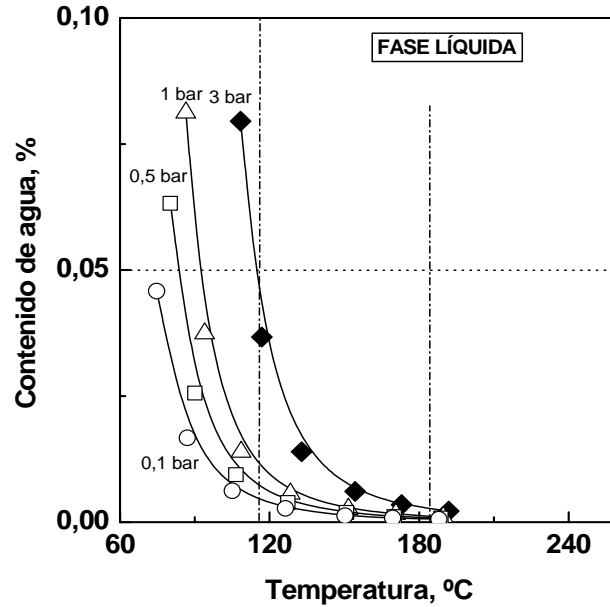
temperaturas y altas presiones a los fines de minimizar el contenido de FAME en la corriente de vapor.



*Figura 5.5. Contenido de FAME en la corriente de vapor que abandona por cabeza el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación.*

En la Figura 5.6 se representa como varía el contenido de agua en la corriente líquida que sale por fondo del separador en función de la temperatura para diferentes valores de presión de entrada. En la misma puede observarse que dicho contenido aumenta a medida que aumenta la presión y disminuye la temperatura. Puede observarse que para valores de  $P < 3$  bar y  $T > 120$  °C se cumple la norma en cuanto al contenido de agua se refiere. Desde el punto de vista práctico el contenido de agua debe ser el menor posible por lo que

conviene trabajar a valores de presión lo más bajos posibles (por ejemplo 0,1 bar).



**Figura 5.6.** Contenido de  $H_2O$  en la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash en función de la temperatura de operación del mismo, para distintos valores de presión de operación. Línea horizontal punteada: máximo valor permitido por la norma. Líneas verticales punteadas: rango de trabajo donde se cumple la especificación para valores de presión menor a 3 bar.

Desde el punto de vista del proceso es necesario definir por donde conviene que se eliminen los FFA, si en el líquido o en la fase vapor. Sería interesante desde el punto de vista práctico eliminarlos en la fase vapor, llegando a especificación en el líquido que abandona el separador. Para lograr esto son necesarios altos valores de presión en el separador y bajas temperaturas. Esto implica directamente no alcanzar la especificación en

cuanto a contenido de metanol y posiblemente de agua en la corriente de líquido, por lo que el ajuste del contenido de FFA se realizará en una operación separada (refino con adsorbentes sólidos) que se discutirá en el próximo Capítulo de la Tesis.

A modo de conclusión se puede indicar que a los fines de cumplir los requerimientos enunciados anteriormente, el separador debe trabajar a valores de presión lo más bajos posibles, compatibles con la pérdida de carga aguas abajo del separador y de temperatura en el rango de 170-190 °C.

En la Tabla 5.2 se aportan datos que ayudan a definir con más claridad el rango de temperaturas. Se indican valores de contenido de metanol en el líquido y en el vapor, y contenido de FAME en el vapor para distintas temperaturas del rango seleccionado y una presión de 0,1 bar.

**Tabla 5.2.** *Contenidos de metanol en la fase líquida y vapor y contenido de FAME en la fase vapor a la salida del destilador flash en función de la temperatura de entrada.*

$T_e$ Flash (°C)	% MeOH (L)	% MeOH (V)	% FAME (V)
150	0,29	89,30	0,80
178	0,18	90,25	3,47
188	0,15	85,00	5,50

$P_e^{\text{Flash}} = 0,1$  bar.

Se observa que una disminución del contenido de metanol en el líquido se logra a expensas de un mayor contenido de FAME en la fase vapor, aumentando la temperatura. Luego y a modo de solución de compromiso

conviene trabajar a un valor de temperatura de 175-180°C, de manera de cumplir la especificación de metanol y que el contenido de FAME sea el menor posible.

Definidas las condiciones de operación a la salida de la válvula de expansión se puede determinar las condiciones de temperatura y presión (este valor se fijó de manera arbitraria en 110 bar) necesarios para obtener las condiciones anteriormente dichas, luego de la expansión adiabática. Para lo cual, se realizó la simulación de la válvula de expansión. Para realizar la simulación de la válvula de expansión adiabática es necesario fijar la caída de presión y la apertura de la misma, y el programa arroja las condiciones de entrada a la misma:

Caída de presión: 109,9 bar (la presión debe caer de 110 a 0,1 bar)

Apertura de la válvula: 50%

Con estos dos parámetros fijos y los datos de la corriente de entrada al separador, se obtiene que es necesario ingresar a una temperatura de 250 °C.

Los resultados de la simulación de la válvula indican que se debe colocar un intercambiador de calor a la salida del reactor supercrítico para enfriar la corriente de salida llevando la temperatura de 280 a 250 °C. Por otro lado, la corriente líquida que abandona el separador tiene aún un alto contenido entálpico que se puede aprovechar recuperando calor. Además, la corriente de vapor debe condensarse primero para luego poder separar el metanol y reciclarlo al reactor con lo que también de la misma podrá recuperarse calor.

#### ***5.4. Planteo de un esquema de proceso integrado para la producción de biodiésel mediante tecnología supercrítica***

La materia prima grasa puede ser convenientemente filtrada, secada y desgomada antes de ingresar al reactor. El reactor de transesterificación puede ser continuo o discontinuo. En este último caso, la necesaria operación continua de algunas unidades que requiere el proceso, genera complicaciones desde el punto de vista operativo siendo necesario incluir tanques de almacenamiento (pulmones) intermedios de nivel variable. En nuestro caso realizaremos el análisis de un sistema continuo de reacción como el indicado en la Figura 5.7.

A los fines de seleccionar el tipo de reactor a utilizar es necesario tener en cuenta los siguientes conceptos: i) la condición de sistema continuo, ii) los altos valores de presión y temperatura de reacción, y iii) la reacción global de transesterificación tiene efecto térmico despreciable. Considerando lo anterior, la mejor opción es utilizar un reactor tubular tipo *flujo pistón adiabático*.

La utilización de destiladores flash para eliminación del metanol no reaccionado aprovechando la carga entálpica de la corriente de productos que abandona el reactor supercrítico, puede hacerse intercalando una o dos etapas de enfriamiento previas al ingreso a la válvula de expansión.

En la Figura 5.7 se muestra el diagrama de flujo propuesto para un proceso continuo de producción de biodiésel. En la construcción del mismo se tuvo especial cuidado en verificar que no se produzcan entrecruzamientos de

temperatura entre las corrientes que intercambian calor en los distintos intercambiadores, como así también la optimización del recupero calórico.

Como vimos anteriormente es necesario reducir la temperatura de la corriente de salida del reactor en 30 °C (salto de 280-250 °C), por lo que conviene hacerlo en una etapa utilizando un intercambiador de calor que denominaremos “caliente” (IC). A los fines de optimizar la recuperación de calor es conveniente que en dicho equipo intercambien calor la corriente de salida del reactor con la mezcla del aceite o grasa que se va a procesar y el metanol. Ambas corrientes por su parte, llegan a dicho intercambiador luego de haber pasado cada una por separado, por una etapa de precalentamiento y recuperación de calor por sendos intercambiadores denominados “fríos” (IF1 e IF2). La corriente grasa pasa por IF1 intercambiando calor con los vapores que abandonan por cabeza el separador flash, en tanto que el metanol se precalienta en IF2, enfriando la corriente líquida que abandona por fondo el separador flash. Ésta última debe enfriarse hasta la temperatura a la que se realiza el tratamiento de remoción de acidez libre “bleaching”, que como veremos en el Cap. 6 es de 70-90 °C. Luego del enfriamiento dicha corriente se envía al tanque de almacenamiento TK2. Este tanque de nivel variable debe intercalarse cuando la opción es utilizar una operación de bleaching discontinua.

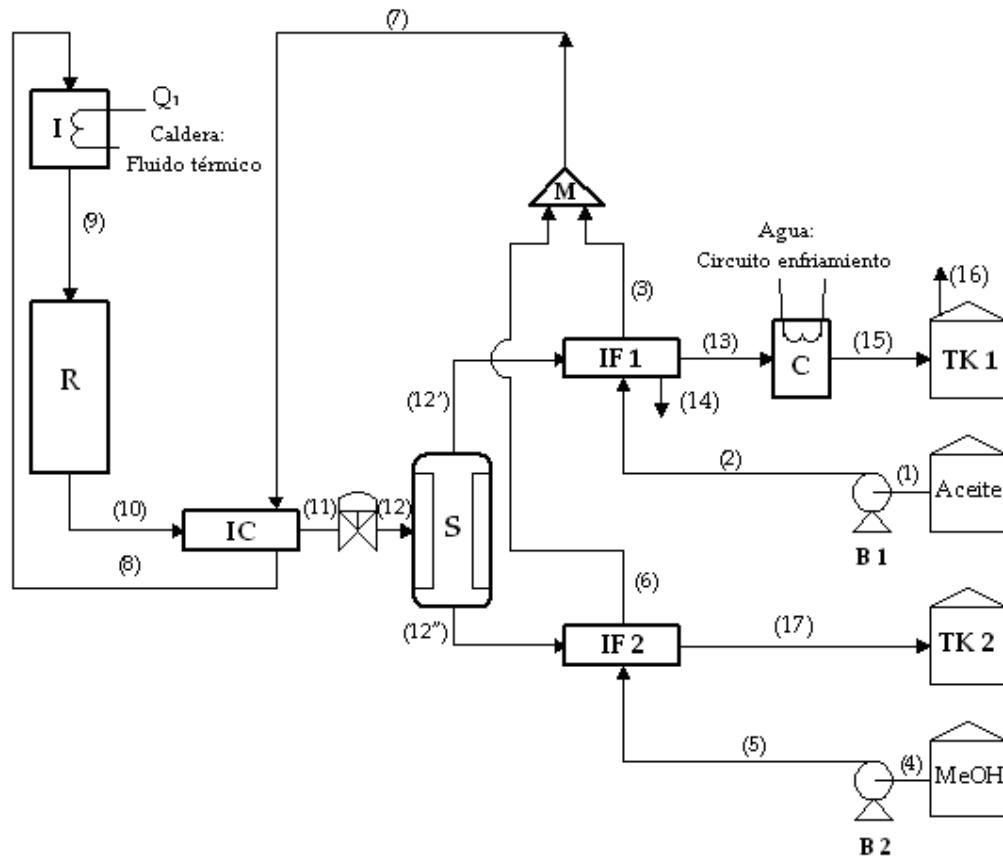
En IF1 (que es un condensador parcial) se produce la separación por condensación de la mayor parte de FAME y productos más pesados que el metanol (aunque algo de metanol condensa también) (ver Fig. 5.7, corriente 14).

Más adelante se analizará la composición de dicha corriente, con el objetivo de recuperar FAME y enviarlo al tanque de almacenamiento de producto final. Par esto será necesario la previa eliminación del metanol y el agua que contiene. La corriente 13, que también egresa del IF1, ingresa a un condensador (C) donde termina de condensarse el metanol y agua existente. El intercambio calórico se produce utilizando agua de refrigeración de torre. La corriente 15 es enviada al tanque TK1, esta corriente contiene mayoritariamente metanol. En este tanque terminan de separarse los incondensables ( $\text{CO}_2$ ).

La presión de trabajo del separador flash la fijan la presión de trabajo de ambos tanques de almacenamiento (TK1 y TK2), los cuales trabajan a presión atmosférica, y la caída de presión en ambos intercambiadores “fríos”.

Para que la mezcla de la materia prima grasa y el metanol alcancen la temperatura de reacción seleccionada (280 °C), es necesario disponer de una última etapa de calentamiento previo al ingreso al reactor. En este caso se debe utilizar un fluido de intercambio que se encuentre a alta temperatura (300-330 °C) para poder alcanzar la temperatura deseada. La opción más adecuada es realizar el intercambio utilizando una caldera con un aceite térmico. Este sistema puede adaptarse sin problemas a los niveles de temperatura indicados.





*Figura 5.7. Esquema de proceso integrado para la producción de biodiésel en condiciones supercríticas.*

Según se observó en el Cap. 4, en el TK1 además de metanol, agua y FAME, existen trazas de productos de descomposición del glicerol (que no se tuvieron en cuenta en la simulación de la destilación flash). Con el fin de evitar que la acumulación de estos compuestos genere corrientes “parásitas” dentro del sistema, el metanol debe ser separado de trazas de agua, FAME, cetonas, aldehídos, parafinas, etc., antes de ser reciclado. La técnica más sencilla parece ser la destilación del producto. El metanol puede ser removido por la cabeza de la columna y el agua y los compuestos de mayor punto de ebullición por el

fondo. Esta corriente que es rica en agua, FAME y glicerol puede mezclarse luego de un secado adecuado y una separación del glicerol, con la corriente de biodiésel que abandona la etapa de bleaching mejorando la economía global del proceso.

Por último es necesario indicar que el esquema operativo propuesto sin duda es mucho más simple si se lo compara con los procesos que utilizan catalizadores. Estos últimos demandan un mayor número de etapas y además el uso de catalizadores genera un mayor volumen de efluentes que deben ser tratados para luego poder ser eliminados.

En la Tabla 5.3 se encuentran las composiciones de las distintas corrientes que componen el proceso antes descrito. En la Tabla 5.4 se muestran los caudales y temperaturas de las distintas corrientes, tomando como base de cálculo un caudal de aceite o grasa procesado de 1160 kg/h.

*Tabla 5.3. Composiciones de las corrientes que componen el proceso.*

Comp. Corriente	1/2/3 (%)	4/5/6 (%)	7/8/9 (%)	10/11/12 (%)	12' (%)	12''/17 (%)	13/15 (%)	14 (%)	16 (%)
FAME	-	-	-	62,1534	3,4700	96,771	0,0229	96,6968	-
MeOH	-	100	42	33,6000	90,2500	0,1828	93,5348	1,4232	17,0400
Glicerol	-	-	-	0,0126	0,0320	0,0009	0,0231	0,2849	-
TG	100	-	58	0,0070	-	0,0111	-	-	-
DG	-	-	-	0,0190	-	0,0302	-	-	-
MG	-	-	-	0,1880	0,0130	0,2914	0,0002	0,3442	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	0,5000	1,3450	0,0014	1,3939	0,0231	0,09460
FFA	-	-	-	1,7200	0,0440	2,7083	0,0001	1,2237	-
CO <sub>2</sub>	-	-	-	1,8000	4,8460	0,0029	5,0250	0,0041	82,8654

Comp.: compuestos de las corrientes.

*Tabla 5.4. Caudales y temperaturas de las corrientes que componen el proceso.*

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9/10	11	12	12'	12''	13	14	15	16	17
Caudal (kg/h)	1160	1160	1160	840	840	840	2000	2000	2000	2000	2000	742	1258	715,5	26,5	715,5	42,7	1258
Temperatura (°C)	20	30,5	85,8	20	25,6	115,6	103,7	162	280	250	178	178	178	99,3	99,3	31,3	31,3	90

A continuación, se muestra en la Tabla 5.5 los valores de los calores puestos en juego en cada intercambiador, a modo informativo.

*Tabla 5.5. Calores intercambiados en el proceso.*

Equipo	$\Delta P$ CC, bar	$\Delta P$ CF, bar	Q, kcal/h	GE, kcal/ton
Condensador IF1	0,0434	0,0434	25000	19873
Condensador C	0,0434	0,0434	208000	165342
Intercambiador IF2	0,0868	0,0868	64769	51486
Intercambiador IC	0,8332	0,8332	76560	60858
Caldera I	-	-	188960	150207

CC: corriente caliente, CF: corriente fría, DP: caída de presión, Q: calor intercambiado, GE: gasto energético en kilocalorías por tonelada de biodiésel producida.

## 5.6. Conclusiones

1) La carga entálpica de la corriente que abandona el reactor supercrítico se puede aprovechar para eliminar el metanol no reaccionado de dicha corriente utilizando un separador flash el cual opera en forma adiabática, sin aporte de calor adicional, lo cual mejora la economía global del proceso.

2) Para seleccionar las condiciones operativas del separador flash es necesario llegar a una solución de compromiso, en la que la fase líquida (biodiésel) cumpla con el contenido especificado por las normas en cuanto a metanol, mientras que la fase vapor arrastre la menor cantidad de FAME posible. Dichas condiciones son: temperatura de operación del flash 178 °C y una presión de 0,1 bar.

3) Se construyó un esquema de proceso integrado continuo en el cual se optimiza la recuperación de calor, a los fines de reducir el costo energético. Se

determinaron además las condiciones (composición, temperatura, presión) de cada corriente, como así también los calores puestos en juego en los distintos intercambiadores de calor. Toda esta información será utilizada posteriormente para estimar un costo de producción del método supercrítico.

4) Finalmente para que el combustible cumpla con las normas de calidad es necesario ajustar el contenido de FFA. Este estudio se realiza en el Capítulo 6 de la presente Tesis.

## **Capítulo 6**

# **Eliminación de ácidos grasos libres por adsorción**

Este capítulo describe los resultados de los experimentos realizados para ajustar principalmente el contenido de ácidos grasos libres en biodiésel. Se pone énfasis en encontrar las condiciones óptimas para realizar el tratamiento de biodiésel obtenido en reactores supercríticos mediante un proceso de adsorción selectiva utilizando distintos materiales adsorbentes. No se pierde de vista el hecho de que el biodiésel debe cumplir las normas de calidad en cuanto al contenido de agua, de manera que el procedimiento a implementar no debe afectar dicho contenido y de ser posible disminuirlo.

La corriente que se somete al tratamiento con adsorbentes es la que proviene del separador flash. Como se describe en el capítulo anterior, el separador acondiciona el combustible en cuanto al contenido de agua y metanol, para que el mismo cumpla las especificaciones de calidad. Por lo tanto el biodiésel que ingresa a la etapa de refino con sólidos adsorbentes solo excede los niveles de FFA permitidos.

Los adsorbentes utilizados son: sílicas comerciales TriSyl (tipo 3000, 450 y 300B), tierra de diatomeas y carbón activado. Se evaluarán la influencia de las siguientes variables: nivel de vacío, temperatura, tipo de adsorbente. La información obtenida en laboratorio será utilizada para realizar el escalado de las unidades de adsorción a nivel industrial. Posteriormente se simula la operación de una unidad o sistemas en serie de unidades de contacto (“bleachers”), con el fin de evaluar si las limitaciones por difusión son lo

suficientemente altas como para necesitar una operación en contracorriente sólido-líquido para obtener un rendimiento máximo.

### **6.1. Introducción**

De acuerdo a lo indicado en el Cap. 4 del presente trabajo de Tesis, a los fines de obtener un combustible que cumpla las normativas vigentes, es necesario adecuar la calidad de la corriente de salida del reactor supercrítico mediante la eliminación del metanol no reaccionado y el ajuste mediante alguna operación unitaria adecuada los contenidos de acidez libre (FFA) y en menor medida del agua. La metodología más adecuada para ajustar los contenidos de metanol residual y agua en el biodiésel se discutió en el Cap. 5, por lo que resta abordar el estudio del ajuste de la acidez libre.

El ajuste del contenido de acidez es un problema realmente importante en el refino del biodiésel, sea este producido tanto mediante procesos catalizados por ácido como por el método supercrítico. Como se indicó en el Cap. 1, estos ácidos residuales son especialmente indeseables en el combustible por su gran reactividad, por ejemplo, pueden formar jabones con los metales que conforman el motor. Además y durante el almacenamiento del combustible pueden reaccionar en forma espontánea, separándose debido al tiempo transcurrido y a cambios de temperatura. Si este fenómeno ocurre en los tanques de combustible o conducciones de un vehículo, sin duda se verá afectado el funcionamiento del motor. Además pueden formar depósitos en los



inyectores del motor. Por estas razones queda justificado el hecho de que los FFA deban ser eliminados de manera exhaustiva en la planta de producción.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el Cap.4, el biodiésel producido con metanol supercrítico puede tener un contenido residual de FFA de 1-3% (similares valores se indican en las referencias [1,2]) luego de eliminar el metanol no reaccionado. A nivel industrial el ajuste de la acidez se realiza mediante neutralización de FFA con alguna base y luego se eliminan los jabones formados mediante lavados sucesivos con agua. El inconveniente es que esta opción genera una cantidad considerable de efluentes de proceso [3], los cuales deben ser tratados antes de su vertido final, de manera de no producir daño medioambiental. Por lo que esta metodología presenta dos problemas importantes: (i) incorpora un costo adicional no deseado al proceso, que es el correspondiente al tratamiento de los efluentes y (ii) significa una pérdida de materia prima puesto que los FFA podrían reciclarse al reactor supercrítico y ser esterificados para producir más biodiésel.

La eliminación de los FFA y el agua del biodiésel se podría en principio realizar en una sola operación mediante el uso de técnicas de adsorción selectiva utilizando tanques de contacto y sólidos adsorbentes, operación conocida como "bleaching". En este sentido, el uso de unidades de reacción no catalítica, la supresión de los pasos de lavado y el uso de la adsorción en los pasos de refinado, conducen a un proceso llevado a cabo en condiciones completamente "secas".

Es conocida la alta afinidad del biodiésel con el agua. Luego de producido y durante su almacenamiento es necesario tomar precauciones especiales, evitando el ingreso de humedad del ambiente en los tanques de almacenamiento. En nuestro caso, debe prestarse un especial cuidado para que el proceso de adsorción no afecte la calidad del biodiésel por incorporación de agua. Esto puede ocurrir en el caso de utilizar como adsorbentes algunos sólidos altamente hidroxilados que pueden retener más de una monocapa de agua por enlaces puentes de hidrógeno. Estos, al tomar contacto con líquidos altamente higroscópicos, pueden transferir el agua adsorbida.

#### ***6.1.1 Fundamentos del proceso de adsorción selectiva***

Si ahora se atiende a los fundamentos de la separación mediante adsorción podemos decir que este proceso se trata de una operación en la que determinados componentes de un fluido son adsorbidos de manera selectiva sobre la superficie de un sólido adsorbente donde quedan retenidos. Así, por ejemplo, el compuesto A es retenido en tanto que los restantes componentes B, C, D, de un fluido no lo son; el proceso continúa hasta que se produce la saturación de dicho adsorbente y no es posible ya alcanzar la separación deseada. El proceso se denomina cíclico cuando una vez producida la saturación es posible regenerar el lecho adsorbente utilizando un procedimiento adecuado, para que el mismo se encuentre nuevamente en condiciones de

adsorber el compuesto deseado. Los procesos de adsorción cíclicos se utilizan de manera habitual en la industria.

El equipamiento necesario consta de un conjunto (mínimo 2) de columnas rellenas de adsorbente. Durante el ciclo de adsorción o producción la corriente que se quiere purificar o concentrar se pasa por el lecho fresco o regenerado donde se produce la adsorción preferencial de A (adsorbato). Una vez que la capacidad de adsorción del lecho ha disminuido o el frente de masa de A se acerca a la salida, se realiza la conmutación de válvulas y se inicia la desorción de A para regenerar el lecho. Durante la regeneración de un lecho adsorbente se utiliza otro lecho regenerado que entra en operación con objeto de no detener la producción. Por ello, el número mínimo de lechos es dos, aunque pueden ser 3 ó 4 si es que el ciclo de adsorción es relativamente pequeño respecto del de regeneración. Cuando ocurre al contrario, o sea que el periodo de regeneración es más corto que el de adsorción (producción), se interpone un periodo de inacción o tiempo muerto para esperar a que el otro lecho se termine de usar.

Cuando no es posible regenerar el sólido adsorbente, el mismo debe ser eliminado de manera segura (sin daño ambiental) y utilizar adsorbente fresco para un nuevo tratamiento. En este caso la operación es discontinua y consiste en cargar un tanque agitado con el líquido a tratar junto al adsorbente y mantenerlos en contacto íntimo mediante agitación durante un tiempo adecuado a los fines de alcanzar el grado de pureza buscado. Luego del

tratamiento se procede a descargar el tanque para un nuevo tratamiento separando mediante filtración el sólido adsorbente del líquido tratado. Para acoplar este proceso discontinuo a un sistema continuo de producción de biodiésel, es necesario disponer de tanques de almacenamiento intermedios de producto a tratar. Cuando el tiempo de contacto requerido es mayor que el tiempo de reacción, se debe utilizar un sistema de tanques de contacto en paralelo.

### **6.1.2. Adsorbentes**

Los adsorbentes constituyen el elemento principal de un equipo de adsorción, son materiales sólidos caracterizados por tener una gran porosidad interna con diámetros de poros del orden de nanómetros (mesoporosos) o de algunos micrómetros (microporosos). Esto hace que adsorbentes típicos tengan superficies internas de 50-1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y volúmenes de poro de 0,5-1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Esta gran superficie interna se encuentra disponible para realizar la adsorción de moléculas desde la fase fluida. Los materiales adsorbentes más empleados son el carbón activo, las tierras de diatomeas, los tamices moleculares, el gel de sílice y el óxido de aluminio, entre otros.

En el proceso de selección de un material adsorbente es necesario considerar los siguientes parámetros: propiedades físicas (área por unidad de volumen, porosidad interna), capacidad de adsorción, costo, posibilidad de regeneración, vida útil, etc. Dentro de las propiedades físicas un dato

fundamental a tener en cuenta es la distribución de tamaños de poros que presenta, puesto que el adsorbente debe permitir el flujo de las moléculas de adsorbato hacia el interior de los poros sin restricciones. Esto resulta esencial cuando se trata de adsorción de moléculas relativamente grandes.

Dentro de los materiales adsorbentes más utilizados en procesos de refinado de líquidos, sin duda el carbón activado y las tierras de diatomeas ocupan un lugar de privilegio. Algo similar ocurre con los tamices moleculares y las sílicas.

Las sílicas son materiales sólidos amorfos compuestos por partículas esféricas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Estos materiales, si bien son ampliamente utilizados en operaciones de secado de gases o líquidos por su gran afinidad con el agua, también es común utilizarlos en procesos de adsorción de compuestos orgánicos [4]. Poseen una estructura de poros que puede ser variable de acuerdo al método de preparación utilizado, lo cual le permite adsorber sin inconvenientes moléculas de un tamaño considerable, diferenciándose en este sentido de otros adsorbentes utilizados comúnmente para compuestos polares, como son los tamices moleculares y las zeolitas. Además son de bajo costo y de fácil regeneración.

### ***6.1.3. Isotermas de Adsorción***

Todo proceso de adsorción puede caracterizarse mediante una curva de equilibrio que relaciona la distribución del adsorbato en ambas fases en

contacto (fluido y superficie del adsorbente). La misma se determina de manera experimental para determinadas condiciones de presión y temperatura. Cuando la determinación se realiza a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción y relaciona la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente ( $Q$ ) en función de la concentración del adsorbato en la fase fluida ( $C$ ). El conocimiento de la isoterma de adsorción resulta esencial ya que la eficacia del proceso depende de este equilibrio, resultando imprescindible con el fin de caracterizar y modelar el proceso. Su conocimiento permite estimar tanto el grado de pureza a alcanzar como la cantidad de material adsorbente requerido para una aplicación en particular.

Se han desarrollado distintas isotermas teóricas, en particular para sistemas sólido-gas, las cuales se han aplicado por extensión en sistemas sólido-líquido [5]. Sin embargo, la adsorción desde líquidos es un fenómeno más complejo debido a la presencia de moléculas de disolvente, las cuales pueden competir con las de soluto por los mismos sitios de adsorción, lo cual constituye una complicación adicional. Estas isotermas teóricas se desarrollaron a partir de una serie de hipótesis que se asumen respecto a cómo se produce el fenómeno de adsorción.

La isoterma más sencilla es la desarrollada por Langmuir [6], la que supone adsorción limitada a una monocapa y homogeneidad superficial, es decir, el calor de adsorción es constante y no es función del recubrimiento superficial. A continuación se muestra la expresión de dicha isoterma.

$$Q^* = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C}{(1 + K_L C)}$$

Donde:  $Q_{m\acute{a}x}$  es la capacidad de adsorción máxima (correspondiente a la saturación superficial) del adsorbente y  $K_L$  es la constante de Langmuir. Cuando se trata de procesos de adsorción desde soluciones diluidas de un adsorbato, la ecuación toma la forma lineal siguiente:

$$Q^* = Q_{m\acute{a}x} K_L C = K_H C$$

Donde:  $K_H$  es la constante de Henry.

Esta ecuación es utilizada en el caso de querer eliminar impurezas de corrientes líquidas mediante adsorción sobre un sólido (purificación).

Otra isoterma que es común utilizar en el caso de tratarse de adsorción desde líquidos, es la desarrollada por Freundlich [7], la cual supone heterogeneidad superficial con una variación exponencial del calor de adsorción en función del recubrimiento. La expresión matemática es:

$$Q^* = K_F C^{1/n}$$

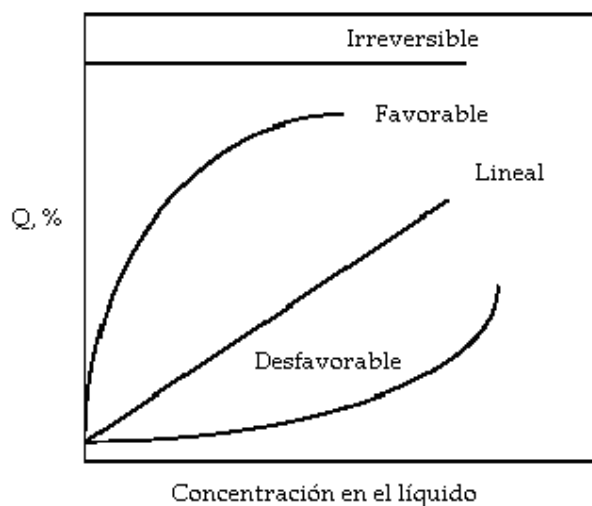
Donde:  $K_F$  es la constante de Freundlich (coeficiente de afinidad) y  $1/n$  es una medida de la heterogeneidad de los sitios de adsorción (siempre  $n \neq 0$ ). Esta expresión es frecuentemente utilizada cuando se trata de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activos. Una desventaja de esta ecuación es que a bajas concentraciones de soluto (caso de dilución infinita) la expresión no deriva en la Ley de Henry.

Con objeto de subsanar este inconveniente se propuso una combinación empírica de las isothermas de Langmuir y Freundlich [8]:

$$Q^* = \frac{K_S K_L C^{1/n}}{(1 + K_L C^{1/n})}$$

La Figura 6.1 muestra los distintos casos de isothermas que se pueden presentar [9]. Las isothermas que son convexas se denominan “favorables” debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada de soluto en el sólido para una baja concentración en la fase fluida. El caso límite de una isoterma “muy favorable” es la adsorción irreversible (isoterma cuadrada), donde la cantidad de soluto adsorbido es alta e independiente de la concentración en la fase fluida. Por el contrario, una isoterma cóncava se denomina “desfavorable” debido a que se obtienen bajas cargas de soluto en el sólido para concentraciones relativamente altas en la fase fluida, demandando largas zonas de transferencia y por consiguiente grandes volúmenes de lecho. La isoterma lineal se utiliza en general para aproximar a las otras isothermas en la zona de bajas concentraciones de soluto en la fase fluida. La misma se aplica cuando se trata de adsorción de un soluto sobre un adsorbente desde soluciones diluidas que lo contienen.





**Figura 6.1.** Distintos tipos de isothermas de adsorción para sistemas sólido-líquido.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el conocimiento de la forma de la isoterma es fundamental con el fin de seleccionar un material adsorbente. De las isothermas teóricas, se pueden clasificar como “favorables” a las de Langmuir y a la de Freundlich con  $n < 1$ , mientras que la isoterma de Freundlich con  $n > 1$ , se considera como desfavorable.

## **6.2. Resultados y discusión**

### **6.2.1. Elección de un material adsorbente adecuado entre los propuestos**

Se realizaron ensayos de adsorción preliminares con el fin de realizar una preselección inicial entre los adsorbentes propuestos. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y de acuerdo a la técnica indicada en el Cap. 3, apartado 3.3.2.1.

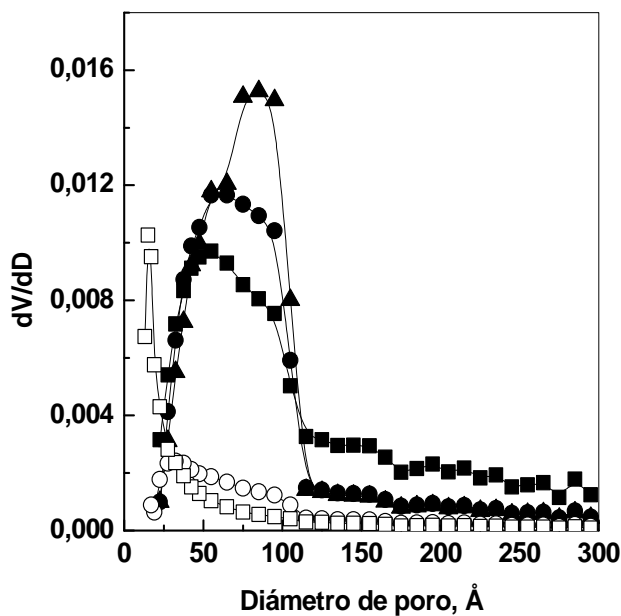
Antes de comentar los resultados obtenidos conviene indicar que dichos adsorbentes se caracterizaron por medio de adsorción de nitrógeno, para conocer el área superficial, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros. Los resultados se indican en la Tabla 6.1, en tanto que en la Figura 6.2 se muestran las respectivas curvas de distribución de tamaños de poro.

Una primera observación es que las sílicas presentan los mayores valores de área superficial y volumen de poros. Sin embargo, es conocido que el método BJH no es el más adecuado cuando se trata de evaluar áreas superficiales y volúmenes de poro de sólidos microporosos, brindando valores en defecto. Si nos atenemos a las curvas de distribución de tamaños de poros de carbón activo (VAC) y de la tierra de diatomeas (DE), ambos sólidos presentan microporos y por lo tanto los valores indicados en la Tabla pueden ser menores a los reales. Además, el diámetro medio de poro obtenido utilizando la ecuación de Wheeler es más grande que el valor correspondiente al centro de la curva de distribución de tamaños de poro. Esto es normal y sólo se espera que coincidan cuando se trata de curvas de distribución de tamaños de tipo Gauss. Las diferencias son mayores en el caso de VAC y DE debido a que estos adsorbentes tienen picos relativamente estrechos en la región de microporos y largas colas en las regiones de meso y macroporos. En el caso de las sílicas, gran parte del volumen de poro se asocia a los mesoporos con tamaños cercanos al valor de Wheeler. El hecho de que los picos de las curvas de distribución para VAC y DE se sitúen en la región de microporos en

principio es un serio indicio de que la resistencia a la difusión intrapartícula es alta para estos dos adsorbentes. Esto es así, puesto que el tamaño efectivo de la molécula de ácido oleico es alto, 20 Å, lo que impediría el acceso del mismo a la fracción de microporos de dichos adsorbentes.

*Tabla 6.1. Propiedades físicas de los adsorbentes evaluados.*

Adsorbente	Dp Wheeler, Å	Sg BET, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Vg, m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Sílica 3000	71,2	631,08	1,1235
Sílica 450	66,8	597,34	0,998
Sílica 300B	73,8	591,97	1,0919
Carbón activado (VAC)	23,3	641,02	0,3741
Tierra de diatomeas (DE)	51,2	169,44	0,2171



*Figura 6.2. Distribución de tamaño de poro de los adsorbentes evaluados. TriSyl 300 B*

(▲), TriSyl 450 (●), TriSyl 3000 (■), DE, (○), VAC, (□).

Los resultados de las experiencias de adsorción de la Tabla 6.2 confirman lo indicado anteriormente. VAC y IAC (carbón activado impregnado) presentan los valores más bajos de capacidad de adsorción. Con las sílicas se obtuvieron los mejores resultados, mientras que los resultados obtenidos con DE fueron intermedios. Por esta razón se seleccionan las sílicas como material para estudio.

**Tabla 6.2.** Pruebas comparativas de adsorción de los materiales estudiados.

Adsorbente	$\theta$ (min)	$C_{ads}$ (%)	Q (%)
VAC	160	5	0
VAC	720	5	0,5
IAC	160	5	0,9
IAC	720	5	1,7
DE	90	0,4	3,9
Trysil 3000	90	0,4	10
Trysil 450	90	0,4	6,1
Trysil 300B	90	0,4	5,8

Condiciones de tratamiento: 25°C, 1 bar.  $\theta$ : tiempo de tratamiento.  $C_{ads}$ : concentración de adsorbente.

### 6.2.2. Influencia de las condiciones operativas (presión y temperatura)

La Tabla 6.3 contiene los datos de las pruebas de adsorción realizados en diferentes condiciones operativas. Se estudió el efecto de la temperatura y la presión de trabajo (se indican resultados a presión atmosférica y en condiciones de vacío) para las distintas sílicas. Asimismo en algunos casos se indican los valores iniciales (antes del tratamiento) y finales (después del tratamiento) de

contenido de agua en el biodiésel. El vacío se estableció con una bomba mecánica y el nivel final fue de 0,2 bar.

Como se observa, las tres variables analizadas afectan la capacidad de adsorción, siendo la utilización de vacío y el tipo de sílica los más influyentes.

**Tabla 6.3.** *Influencia de las condiciones de tratamiento sobre la capacidad de adsorción (Q) de las sílicas.*

T, °C	Vacío	Sílica	W <sup>0</sup> , %	W <sup>F</sup> , %	Q, %
90	Si	3000	-	-	81,5
90	Si	300 B	-	-	75,3
90	Si	450	-	-	72,5
70	Si	3000	-	-	99,3
70	Si	300 B	-	-	82,0
70	Si	450	-	-	81,0
110	Si	3000	-	-	75,0
110	Si	300 B	-	-	69,0
110	Si	450	-	-	63,2
70	No	3000	0,057	0,094	43
110	No	3000	0,060	0,140	24

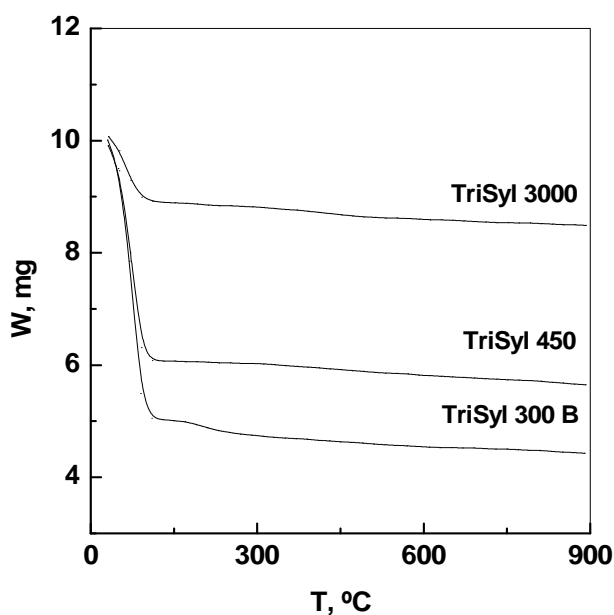
Condiciones de tratamiento:  $\theta$ : 90 min,  $C_{ads}$ : concentración de adsorbente: 0,4%,  $W^0$ ,  $W^F$ : contenido de agua inicial y final

En ausencia de vacío la adsorción es baja, duplicando o triplicando su valor en algunos casos, cuando se aplica vacío durante la experiencia.

Una explicación de este comportamiento se encuentra en la Figura 6.3. En la misma se indican los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) realizados a las tres sílicas. Se observa en los tres casos una importante pérdida de masa que se inicia a temperaturas cercanas a 40 °C y finaliza cuando se alcanzan temperaturas de entre a 110-120 °C. La pérdida de masa es mayor en

las muestras de TriSyl 450 y 300B. Esta pérdida se atribuye a la liberación de agua adsorbida. La misma podría interferir en la adsorción de FFA porque las moléculas de agua bloquean los sitios de adsorción. La aplicación de vacío y temperatura remueve agua adsorbida, liberando sitios para adsorción de FFA. Los resultados explican además las diferencias en capacidad de adsorción observadas para las distintas sílicas para similares condiciones operativas.

El agua adsorbida inhibe la difusión y la adsorción dentro de la red de poros de las sílicas de los FFA. Por tanto, si el adsorbente no es previamente deshidratado, la deshidratación se produce simultáneamente con la adsorción durante el tratamiento. En ausencia de vacío, la liberación de agua de la sílica va directamente a la fase de biodiésel aumentando el contenido de agua (véase las últimas filas de la Tabla 6.3, para TriSyl 3000 a 70 y 110 °C).



*Figura 6.3. Análisis termogravimétrico para las tres sílicas*

Es interesante analizar ahora el efecto de la temperatura de adsorción, para un mismo adsorbente. Por ejemplo, para TriSyl 3000 en condiciones de vacío, después de 90 minutos, y de un nivel de acidez inicial similar (1,5%), la capacidad de adsorción a dos temperaturas diferentes resultó:  $Q^{70^{\circ}\text{C}} = 99,3 \%$ ,  $Q^{110^{\circ}\text{C}} = 75 \%$ . Del mismo modo, para TriSyl 300B, con un tiempo de contacto de 90 minutos, y 1,7 a 1,9%, respectivamente de acidez inicial, las capacidades de adsorción resultaron:  $Q^{70^{\circ}\text{C}} = 82 \%$ ,  $Q^{110^{\circ}\text{C}} = 69 \%$ . La tendencia es clara. La utilización de mayores temperaturas conducen a una capacidad de adsorción menor. Esto se relaciona con el hecho de que la adsorción es exotérmica y que el equilibrio de adsorción se favorece a temperaturas más bajas. En consecuencia y desde el punto de vista termodinámico, la adsorción se debe

realizar a temperatura bajas. Sin embargo, se requieren temperaturas relativamente altas (70 °C) y la aplicación de vacío para eliminar el agua adsorbida en las sílicas.

En cuanto al tiempo de tratamiento, parece que tiempos de 90 a 120 minutos son necesarios para alcanzar la saturación total del adsorbente. Esto es un problema si se considera que el tiempo de reacción en el reactor supercrítico es inferior (60 minutos). Una solución sería aumentar la capacidad de la operación de adsorción utilizando tanques de refino en paralelo. Esta posibilidad se va analizar más adelante.

### ***6.2.3. Equilibrio, cinética y modelo de adsorción***

La utilización de modelos de adsorción es necesaria para el diseño de los adsorbedores industriales (bleachers). Desde el punto de vista fenomenológico, el proceso se inicia en la fase fluida con el ácido oleico (como molécula modelo), migrando desde el seno de la fase biodiésel hacia la película que rodea la partícula de adsorbente. En dicha película se considera que se concentra toda la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido. El flujo que atraviesa la misma es directamente proporcional al coeficiente pelicular,  $k_f$ , y viene dado por la expresión:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{3k_f}{R\rho_s}(C - C_s)$$



Donde:  $C_s$  es la concentración del adsorbato en la superficie del sólido en equilibrio con el valor de la superficie  $Q_s$ , dado por las isothermas de Langmuir o Freundlich.  $R$  y  $\rho_s$ , son respectivamente el radio de la partícula de adsorbente y la densidad de sólido.

Dentro de la partícula, las moléculas de adsorbato deben difundir a través de su estructura porosa. Si el movimiento es el resultado de las colisiones de las moléculas entre sí (difusión molecular) y con las paredes de los poros (difusión Knudsen), la difusividad efectiva se expresa por la relación clásica:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} \right)$$

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau}{\sigma \varepsilon} \left( \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}} \right)$$

Donde:  $D_K$  es la difusividad de Knudsen,  $D_{AB}$  es la difusividad molecular del ácido oleico en el biodiésel,  $\sigma$  y  $\tau$  son los factores de constricción y tortuosidad de la red de poros, respectivamente y  $\varepsilon$  es la porosidad. Sin embargo, y especialmente en el caso de la adsorción de líquidos, el movimiento del adsorbato a veces es dominado por la difusividad superficial ( $D_s$ ), que puede ser varios órdenes de magnitud más pequeña que la molecular o la de Knudsen. Por ejemplo, Yang y col. [10] midieron la difusividad superficial del ácido esteárico en alúmina y encontraron que cuando la superficie de la alúmina estaba libre de agua adsorbida, la difusividad era  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , mientras

que cuando la superficie estaba cubierta de agua aumentaba a  $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . La difusividad superficial se relaciona con el salto de las moléculas de adsorbato de un sitio a otro, y la asociación con las demás moléculas.

Con el fin de analizar la importancia relativa de cada una de las resistencias involucradas en el mecanismo de adsorción, se debe estimar el coeficiente pelicular y la difusividad intrapartícula. La difusividad molecular del ácido oléico ha sido calculada, reportándose un valor de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [11]. Asimismo, se midió la difusividad del ácido oleico en aceite de nuez a  $130^\circ\text{C}$  y se encontró un valor de  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [12].

Si se utiliza la ecuación de Wilke-Chang [13], para estimar la difusividad de ácido oleico en oleato de metilo,

$$D_{AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-12} (\phi_B M_B)^{1/2}}{\mu_B V_A^{0.6}} T$$

Donde: A=ácido oleico, B=metil oleato,  $M_B=296.5 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $V_A=317.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\phi_B=1.5$  (factor de asociación),  $T=363 \text{ K}$ ,  $\mu=4 \text{ mPa.s}$ . Con estos valores  $D_{AB}=4.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

La difusividad de Knudsen se puede calcular a partir de las propiedades texturales de las sílicas con la siguiente correlación:

$$D_K = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

Por ejemplo, TriSyl 300B:  $S_g=591 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_p=1.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , el radio medio de poro,  $r_p$ , 3,7 nm; TriSyl 3000:  $S_g = 631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 1.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $r_p$ : 3,55nm.

Considerando el caso de TriSyl 300, se obtiene un valor de  $D_K$  igual  $9,84 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , que es un valor mucho más alto que  $D_{AB}$  o el posible valor de  $D_s$ . Por lo tanto el transporte asociado a la colisión molécula-pared no tiene ninguna influencia efectiva para la difusión de ácido oleico.

El coeficiente pelicular se puede estimar con la siguiente correlación de transferencia de masa para reactores en suspensión (slurry) [14]:

$$Sh^2 = 4 + 1.21Pe^{2/3}$$

$$\left(\frac{kf d_p}{D_{AB}}\right)^2 = 4 + 1.21\left(\frac{d_p u}{D_{AB}}\right)^{2/3}$$

Donde:  $Sh$  y  $Pe$  son el número de Sherwood y el de Peclet respectivamente.

La velocidad sólido-líquido  $u$  varía poco con la velocidad de agitación, por lo que el valor de  $kf$  para tanques agitados es prácticamente independiente del número de Reynolds. Un valor usual de velocidad sólido-fluido para partículas pequeñas y alta velocidad de agitación es de  $10 \text{ cm s}^{-1}$ . Adoptando este valor de  $u$ , considerando que  $d_p = 74$  micrones (malla 200 US), se obtiene un valor de  $kf$  de  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

El coeficiente de transferencia de masa global  $K$  se puede calcular con la ecuación de Ruthven y col. [15]:

$$\frac{1}{K} = \frac{r_p}{3kf} + \frac{r_p^2}{15\varepsilon D_e}$$

Si consideramos una porosidad de la partícula,  $\varepsilon$ : 0,5-0,6 y tomando  $D_e$  (difusividad efectiva) igual a  $D_{AB}$ :

$$\frac{1}{K} = 0,073 + 0,341 \approx 0,4 \text{ seg}$$

$$K = 150 \text{ min}^{-1}$$

Se observa que la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido es mucho menor que la correspondiente a la transferencia en el interior de las partículas, por lo que podemos concluir que el mecanismo de transferencia de masa es controlado por la difusión intrapartícula.

El valor de  $K$  obtenido con la ecuación de Ruthven y col. se utiliza generalmente asociado a un modelo de gradiente lineal en la película, conocido como "linear driving force" (LDF) [16], con el fin de poder modelar los fenómenos de adsorción:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K(Q_e - Q)$$
$$Q_e = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C}$$

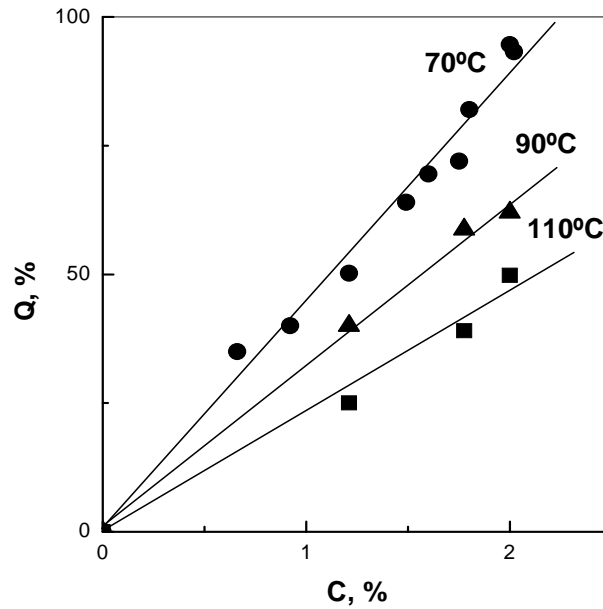
La carga adsorbida de equilibrio para el adsorbato,  $Q_e$ , se determina en la última ecuación con la isoterma de Langmuir.  $K_L$  es la constante de Langmuir para la adsorción y  $Q_m$  es la máxima capacidad de adsorción. Una alternativa posible es realizar el modelado utilizando la isoterma de Freundlich. Sin embargo, la ecuación de Langmuir ha sido utilizada con éxito para estudiar la adsorción de impurezas del biodiésel sobre gel de sílice [17]. Nawar y Han [18] también reportaron resultados similares, concluyendo que la adsorción del

ácido octanoico sobre sílice se ajusta a la isoterma de Langmuir. Un mejor ajuste de la adsorción de FFA por el modelo de Langmuir (en comparación con Freundlich) ha sido reportado por Proctor y Palaniappan [19].

El modelo LDF-Langmuir requiere de suficientes datos experimentales para poder calcular tres parámetros:  $K$ ,  $K_L$  y  $Q_m$ . En el caso de la adsorción de ácido oleico desde biodiésel, se puede realizar una simplificación mediante la inspección de los resultados de las pruebas realizadas. En el rango de bajas concentraciones de ácido oleico, el modelo de Langmuir se convierte en aproximadamente lineal y coincide con la ley de Henry para la adsorción ( $Q_e \approx Q_m K_L C_{FFA} = K_H C_{FFA}$ ), mientras que para las pruebas realizadas en el rango de altas concentraciones, la ecuación de Langmuir se reduce a la forma de la isoterma irreversible (cuadrada) ( $Q_e \approx Q_m$ ).

En la Figura 6.4 se representan las isotermas de adsorción de FFA utilizando Trisyl 3000 como adsorbente, para distintas temperaturas (70, 90, 110°C) de operación y en condiciones de vacío (0,2 bar).

Para las tres temperaturas estudiadas se obtiene un comportamiento lineal en el rango de concentraciones de FFA de 0-2,5%. Tomando la aproximación de isoterma lineal, se puede calcular el valor de la constante de Henry para la adsorción para TriSyl 3000 a 70 °C, de  $K_H = 44,6$  ( $K_H$  es adimensional puesto que tanto la carga adsorbida como la acidez se expresan en porcentaje en peso). Para los otros valores de temperatura se obtienen valores de  $K_H$  de 31,4 y 18,3 a 90 °C y 110 °C respectivamente.



**Figura 6.4.** Isoterma de equilibrio de adsorción para sílica TriSyl 3000 a diferentes temperaturas. P: 0,2 bar.

Se observa que  $K_H$  disminuye a medida que la temperatura aumenta. Esto coincide con el hecho de que la adsorción es exotérmica y por lo tanto se ve desfavorecida a medida que aumenta la temperatura. Si aplicamos la ecuación de Van't Hoff a la adsorción, se puede calcular un valor del calor de adsorción:

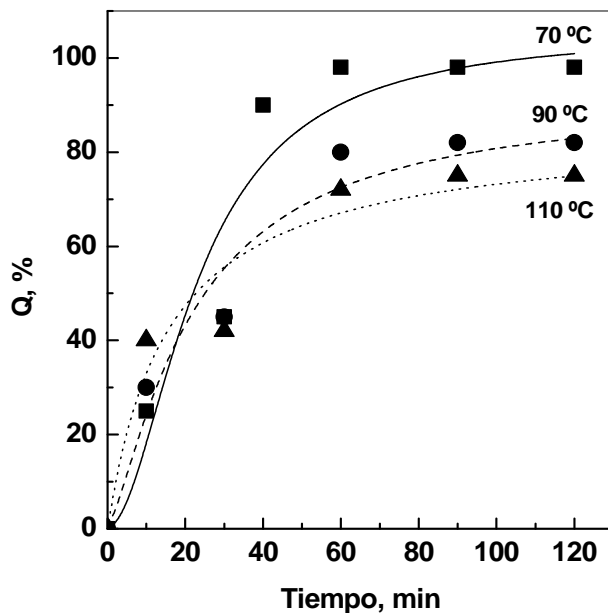
$$\frac{d(\ln K_{ads})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R}$$

La constante de adsorción,  $K_{ads}$ , en este caso es igual a la constante de Henry,  $K_H$ .

El ajuste de los datos experimentales, con la ecuación anterior da un valor de calor de adsorción de  $-5,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Este valor duplica prácticamente

el valor reportado por otros investigadores para el calor de adsorción de ácido esteárico en caolinita, que fue  $-2,92 \text{ kcal mol}^{-1}$  [20].

En la Figura 6.5 se presentan resultados de los ensayos cinéticos de adsorción realizados para Trisyl 3000 a distintas temperaturas. Con los valores de  $K_H$  obtenidos de la Figura 6.4., considerando que la isoterma de adsorción es lineal y que es aplicable el modelo LDF, se puede ajustar un valor de  $K$ . A  $70^\circ\text{C}$ , dicho valor resulta,  $K= 0,025 \text{ min}^{-1}$ . El valor ajustado de  $K$  es casi 4 órdenes de magnitud menor que el previsto en los cálculos previos. Esto podría indicar dos posibilidades diferentes: (i) la difusión efectiva intrapartícula no es controlada por la difusión molecular, pero mucho menos por los fenómenos de difusión superficial, ya que los valores de difusividad superficial son tan pequeños como  $10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , (ii) las resistencias a la transferencia de masa no juegan un papel importante y la velocidad de adsorción, que es lenta, controla la velocidad del proceso. La opción (ii) es poco probable ya que la superficie de la sílica tiene alta afinidad por los compuestos polares y esta propiedad la hace apta para la refinación de aceites comestibles [21]. Por lo tanto sólo los fenómenos de difusión intrapartícula serían los responsables de la cinética lenta.



**Figura 6.5.** Cinética de adsorción. Pruebas con sílica TriSyl 3000 a tres temperaturas diferentes. Concentración de adsorbente: 0,4%. Acidez inicial: 2,4%. P: 0,2 bar.

De la Figura 6.5 pueden obtenerse los valores de  $K$  para las otras dos temperaturas, los que resultan ser menores al valor obtenido a 70 °C ( $K^{70^{\circ}\text{C}} = 0,025 \text{ min}^{-1}$ ,  $K^{90^{\circ}\text{C}} = 0,03 \text{ min}^{-1}$ ,  $K^{110^{\circ}\text{C}} = 0,04 \text{ min}^{-1}$ ). El aumento en el valor de  $K$  a temperaturas más altas es adecuado ya que la velocidad de adsorción y los coeficientes de transferencia de masa aumentan con la temperatura.

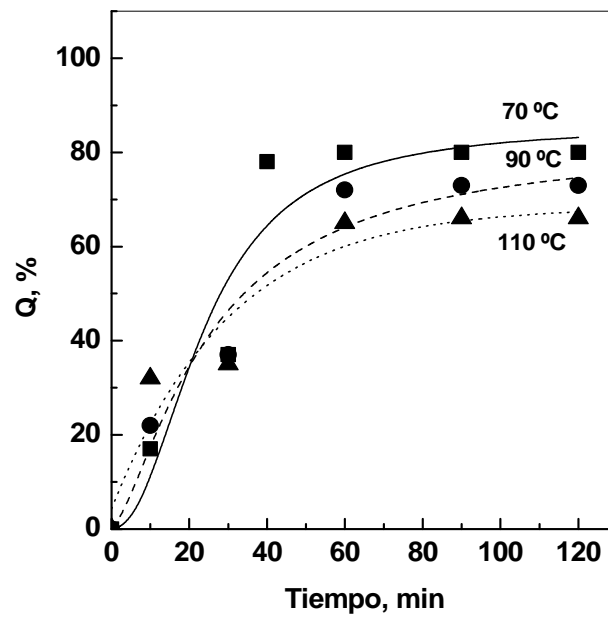
#### 6.2.4. Influencia del grado de deshidratación de la sílice

En la Figura 6.6 se muestran las curvas de adsorción en función del tiempo para las otras dos sílicas, TriSyl 300B (a) y 450 (b). A partir de las isothermas de adsorción se obtuvieron los valores de  $K_H$  para las tres

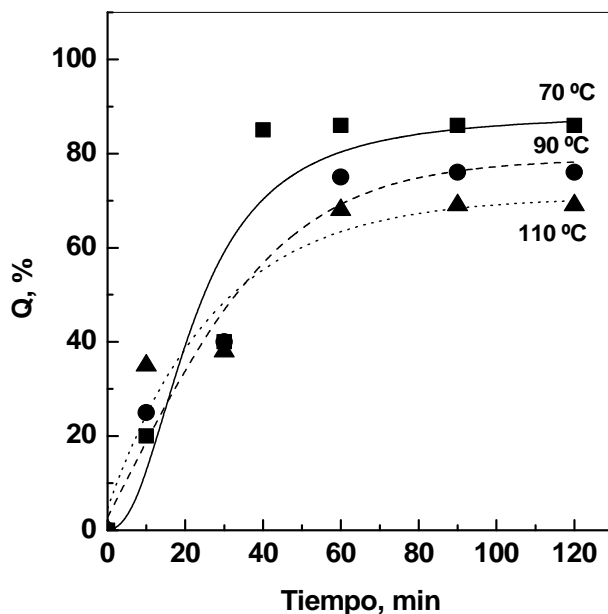


temperaturas evaluadas: 70, 90 y 110°C que se presentan en la Tabla 6.4. Del ajuste de las curvas de la Figura 6.6 (a) y (b) y de la Figura 6.5 se obtuvieron los valores de K los cuales se muestran en la misma Tabla.

(a)



(b)



**Figura 6.6.** Capacidad de adsorción en función del tiempo y la temperatura.

Concentración de adsorbente: 0,4%; acidez inicial de biodiésel: 2,3%. (a) TriSyl 300B.

(b) TriSyl 450.

**Tabla 6.4.** Valores de  $K_H$  y  $K$  obtenidos para las tres sílicas para temperaturas: 70, 90 y 110 °C.

Sílicas	$K(70^\circ\text{C})$	$K(90^\circ\text{C})$	$K(110^\circ\text{C})$	$K_H(70^\circ\text{C})$	$K_H(90^\circ\text{C})$	$K_H(110^\circ\text{C})$
3000	0,025	0,03	0,04	44,6	31,4	18,3
300B	0,017	0,022	0,032	33,2	30,4	27,1
450	0,02	0,025	0,035	41,95	36,35	32,55

$K$  en  $\text{min}^{-1}$ .

A 90 minutos ambas sílicas presentan valores de  $Q$ , para cantidades iniciales de FFA similares, menores que para Trisyl 3000. Una explicación para este comportamiento se encuentra recurriendo nuevamente a los termogramas de las tres sílicas presentados en la Figura 6.3. La mayor pérdida de masa se

produce en las muestras de TriSyl 450 y 300B. Esta pérdida se atribuye a la liberación de agua adsorbida, que podría interferir en la adsorción de los FFA debido a que las moléculas de agua bloquean los sitios de adsorción. A mayor pérdida de agua debida al tratamiento, menor masa de adsorbente disponible y menor cantidad de FFA adsorbidos.

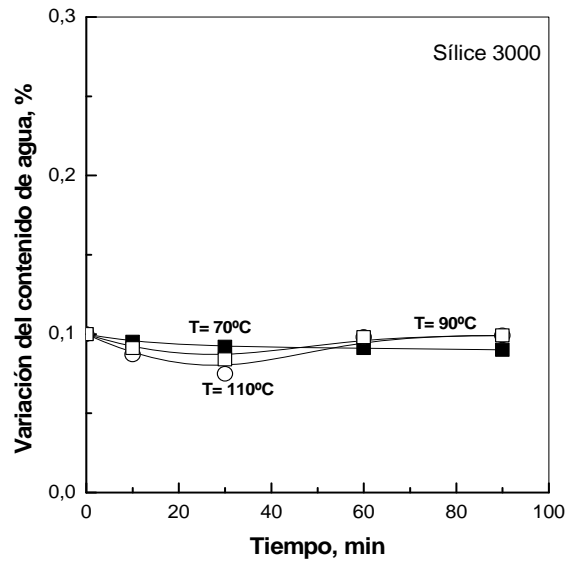
#### *6.2.5. Determinación de la influencia del tratamiento en el contenido de agua final del biodiésel*

Como hemos dicho anteriormente, el procedimiento de adsorción debe ajustar el nivel de acidez, mientras que debe disminuir, o bien no modificar, el contenido de agua en el biodiésel. Además vimos que los tres tipos de sílica difieren notablemente en cuanto al contenido inicial de agua adsorbida, que en principio puede pasar al biodiésel y, si la combinación temperatura-vacío-tiempo de tratamiento no es adecuada, sacar fuera de norma al mismo en cuanto al contenido de agua se refiere.

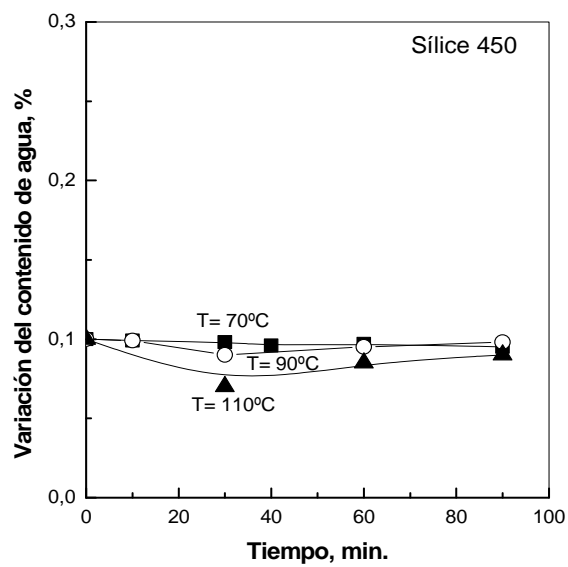
En este sentido, se realizaron determinaciones de contenido de agua antes y después del tratamiento para las tres sílicas a 70 °C y distintos tiempos de contacto, en condiciones de vacío. Los resultados se indican en la Figura 6.7 (a-c) y se expresa dicha variación como una diferencia entre el contenido de agua inicial y final. Como se puede ver, en todos los casos, el tratamiento no aumenta el contenido de agua en el biodiésel para ninguna de las tres sílicas. Por lo que se puede concluir que la aplicación de vacío durante el tratamiento

no sólo es fundamental a los fines de aumentar la capacidad de adsorción de las sílicas por eliminación del agua adsorbida, sino que además asegura que dicha agua no quede retenida en el biodiésel.

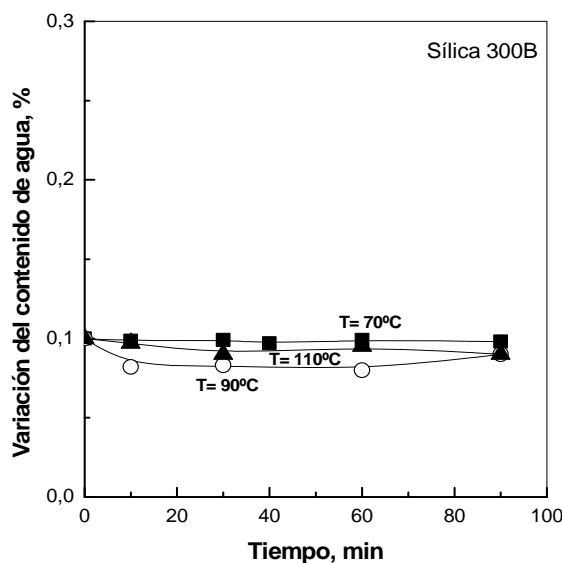
(a)



(b)



(c)

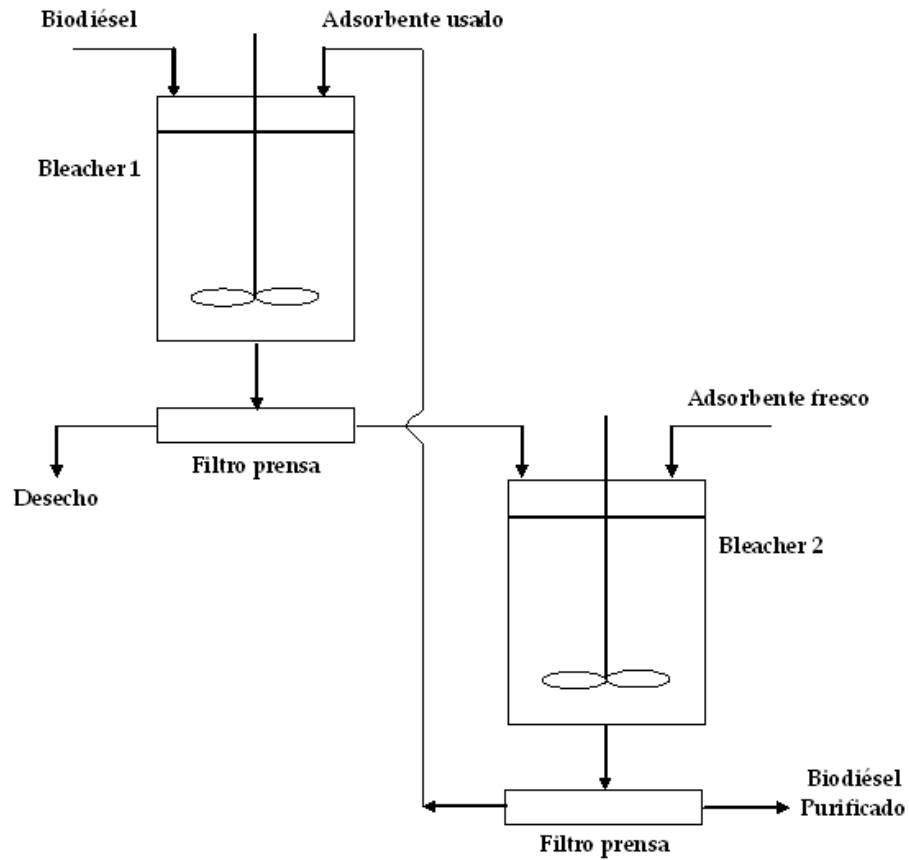


*Figura 6.7. Variación del contenido de agua en función del tiempo para las tres sílicas. Condiciones del tratamiento:  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , presión = 0,2 bar. (a) Sílica TriSyl 3000. (b) Sílica TriSyl 450. (c) Sílica TriSyl 300B.*

### **6.3. Diseño conceptual de las unidades de refino (bleachers)**

La mayoría de los bleachers modernos están diseñados para operar bajo vacío, aprovechando así el efecto beneficioso de la eliminación del oxígeno. El oxígeno es excluido para evitar la oxidación del aceite a altas temperaturas de tratamiento ( $T > 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). El aceite suele ser refrigerado antes o después de la filtración para eliminar el adsorbente, para evitar la exposición de aceite caliente a la atmósfera. En este sentido, se ha efectuado un avance importante en el desarrollo de la tecnología de refino en cuanto a sistemas de procesamiento. Entre ellos son dignos de mencionar las plantas de refino que

operan en contracorriente en condiciones de vacío. Este sistema emplea el contacto contra corriente de aceite y arcilla adsorbente. El adsorbente que ha alcanzado el equilibrio con las impurezas puede disponer todavía de una capacidad residual de retención con líquidos de mayor concentración de impurezas. Esta capacidad residual es la que se aprovecha en los sistemas que trabajan en contracorriente. Esto se hace en la práctica mediante el acoplamiento de combinaciones en serie de un bleacher y un filtro prensa [22], tal como se indica en la Figura 6.8. Para simular la operación en contracorriente para un sistema compuesto por dos bleachers y dos filtros prensa, el flujo de adsorbente fresco ingresa en el segundo bleacher donde toma contacto con el biodiésel que fue previamente tratado en el primer bleacher. El adsorbente separado en el filtro prensa a la salida del segundo bleacher se direcciona al primer bleacher para tomar contacto con la corriente de biodiésel que ingresa a la unidad de refino.



*Figura 6.8. Esquema de dos bleachers operando en contra corriente.*

Como se señaló anteriormente, la difusión superficial del ácido oleico, y probablemente de los FFA en general, es muy lenta y es el paso limitante en el proceso de adsorción. Esto llevaría a dos consecuencias negativas: (i) obtener un alto nivel de eliminación de FFA en un tiempo corto de tratamiento, demandaría grandes cantidades de adsorbente con una utilización parcial de los mismos, (ii) si se desea una utilización total del adsorbente, los tiempos de tratamiento deben ser altos.

### **6.3.1. Simulación de la operación de refino.**

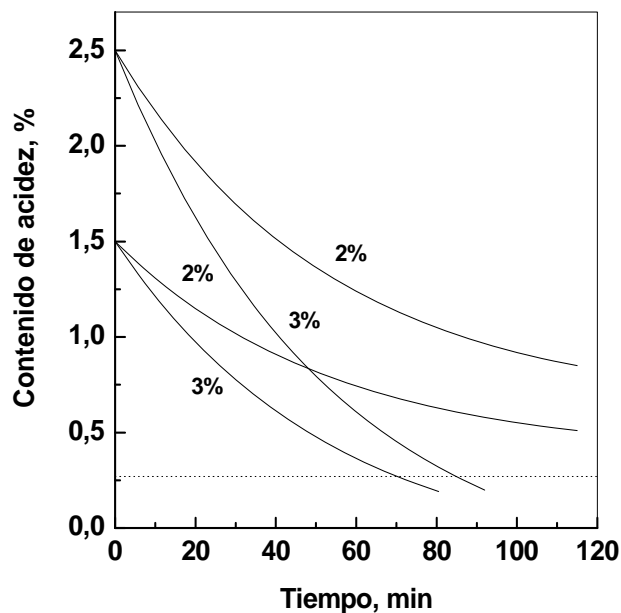
#### **6.3.1.1. Sistema simple**

Con el objetivo de verificar lo anterior, se realizó la simulación del funcionamiento de un bleacher, para lo cual se desarrolló un programa en Matlab 6.1, usando sílica TriSyl 3000 como adsorbente. Para este adsorbente se utilizaron los siguientes parámetros en la simulación del proceso: **T= 90 °C, K= 0,03 min<sup>-1</sup>, K<sub>H</sub>= 31,4, P= 0,2 bar.**

A los fines de ampliar el análisis se considerará un biodiésel con un contenido de FFA de 1,5-2,5% (véase, por ejemplo, Manuale y col. [1]). El objetivo buscado es que luego del tratamiento el biodiésel tenga un contenido máximo de FFA de 0,5 mg KOH/g de biodiésel (índice de acidez), de acuerdo a lo indicado en la norma EN 14214. Esto es equivalente a un valor de acidez libre de 0,27% (gramos de ácido oleico por cada 100 gramos de biodiésel).

En la Figura 6.9 se muestra el valor de acidez libre del biodiésel (A) como una función del tiempo de tratamiento, para dos valores diferentes de acidez libre inicial y para dos concentraciones de adsorbente diferentes. Se puede observar que para los valores típicos encontrados en las muestras de biodiésel de salida de los reactores supercríticos (1,5-2,5%), el ajuste de acidez es posible con concentraciones de adsorbente del 3%. Menores valores de concentración de adsorbente no reducen la acidez libre a un valor inferior al establecido en la norma EN 14214 o lo hacen a tiempos de tratamiento muy largos.

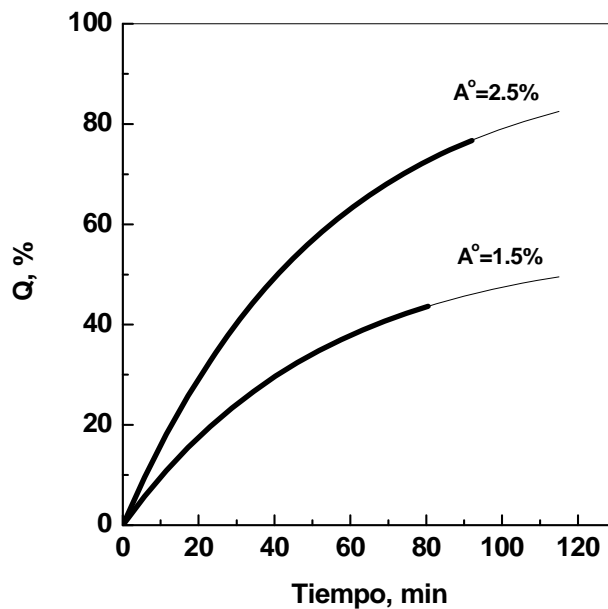




*Figura 6.9. Acidez libre en biodiésel en función del tiempo de tratamiento y de la acidez libre inicial (1,5 y 2,5%) para distintas cargas de adsorbente. Línea de puntos: valor límite especificado por norma europea EN 14214.*

En la Figura 6.10 se muestran valores de capacidad de adsorción ( $Q$ ) en función del tiempo para dos contenidos iniciales distintos de acidez libre. Se puede observar que  $Q$  es una función del tiempo y de la acidez inicial de biodiésel, pero no de la carga de adsorbente, puesto que las curvas para distintos valores de acidez libre inicial se sobreponen unas con otras. Esto se debe a que al ser la isoterma de adsorción lineal,  $Q$  no es una función de la carga de adsorbente. La consecuencia práctica, es que utilizar una mayor carga de adsorbente si bien reduce el tiempo de tratamiento necesario para alcanzar el valor especificado por norma, no significa un mayor aprovechamiento del

adsorbente sino todo lo contrario. Es decir, no es posible compatibilizar menores tiempos con un mayor aprovechamiento del adsorbente. Por otro lado, el uso posterior de estos adsorbentes exigiría a su vez de tiempos de adsorción mucho mayores, lo que en un funcionamiento normal sería prohibitivo, debiendo ser desechado.



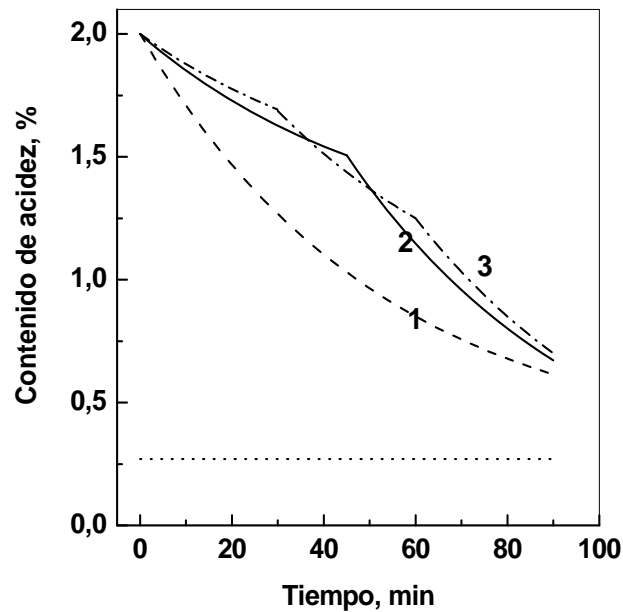
*Figura 6.10. Capacidad de adsorción en función del tiempo de tratamiento para dos valores iniciales de acidez libre. Carga de adsorbente: línea gruesa 3%, línea fina 2%.*

### 6.3.1.2. Sistemas múltiples

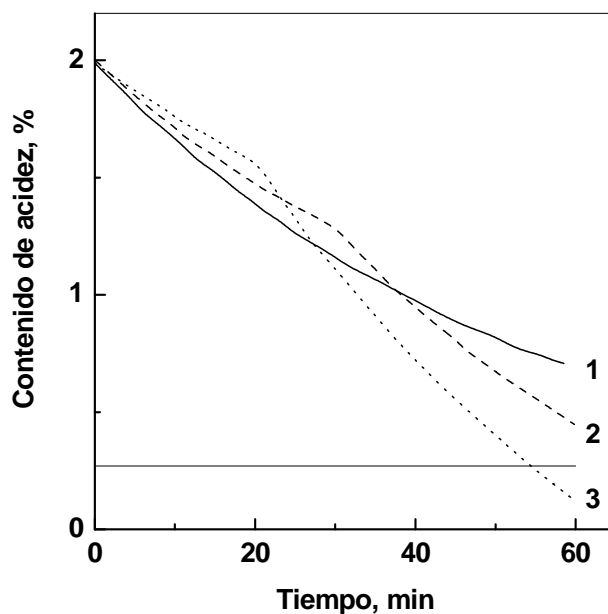
En estas condiciones es necesario considerar los beneficios de una operación en contracorriente. Se va a considerar el funcionamiento de un sistema múltiple conformado por una, dos y tres unidades en serie. Los

resultados se representan en las Figuras 6.11 (a) y 6.11 (b), para el mismo tiempo de tratamiento total. La Figura 6.11 (a) es el resultado de la simulación considerando unidades en serie y la utilización de un adsorbente que tiene una isoterma de adsorción lineal (sílica TriSyl 3000), mientras que la Figura 6.11 (b) es el resultado de una simulación similar pero utilizando un adsorbente hipotético que presente una isoterma de adsorción irreversible (cuadrada). Este tipo de isotermas cuadradas se han encontrado en el caso de adsorción de impurezas de glicerol desde biodiésel sobre gel de sílice [23].

(a)



(b)



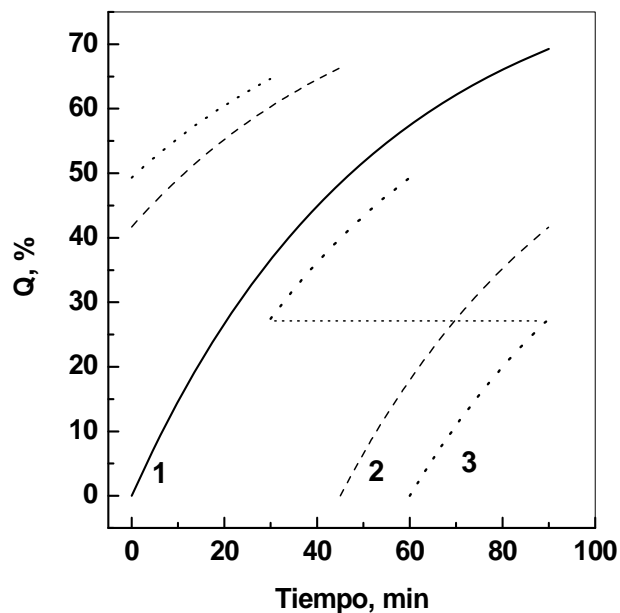
**Figura 6.11.** Acidez del biodiésel en función del tiempo y el número de pasos de refinado en contracorriente (1, 2 y 3). El tiempo de tratamiento total es el mismo. La carga de adsorbente es 2%, la acidez inicial de biodiésel es 2%,  $K=0,0188 \text{ min}^{-1}$ . (a) Adsorción lineal (ley de Henry,  $K_H=31,4$ ). (b) Adsorción irreversible (isoterma cuadrada  $Q_m=100\%$ ). Línea horizontal: límite establecido por la norma europea EN 14214.

En el caso de la figura 6.11 (b) (adsorción irreversible) se puede observar que para el mismo tiempo de tratamiento total, el efecto neto de tener múltiples tanques de adsorción en contracorriente es el de disminución de la concentración final de adsorbato en solución. Si tenemos un biodiésel sintetizado en un reactor supercrítico, con una acidez típica residual del 2%, en un solo paso de adsorción de una hora, no se puede ajustar la acidez a un valor inferior al indicado por la norma EN 14214. Sin embargo, si la misma cantidad

de sílica se utiliza en el modo contracorriente, con tres pasos en serie, para un mismo tiempo total de tratamiento, la acidez del biodiésel tratado alcanza valores muy por debajo del límite especificado en la norma.

En el caso de utilizar un material adsorbente que presenta una isoterma de adsorción lineal los resultados son totalmente distintos, como se observa en la Figura 6.11 (a). La acidez libre luego del tratamiento depende únicamente del tiempo total de tratamiento, con lo que la operación en contracorriente en unidades múltiples no aporta ningún beneficio. El patrón de adsorción en régimen lineal regula automáticamente la fuerza impulsora que se va reduciendo a medida que avanza la adsorción en la ecuación LDF. Esto implica que no se puede capitalizar la posibilidad de utilizar adsorbentes gastados con alimentación altamente contaminada.

En la Figura 6.12 se representa la capacidad de adsorción como una función del tiempo en sistemas múltiples. Los resultados confirman que la operación de múltiples pasos es prácticamente paralela a la de un solo bleacher. Por lo tanto la capacidad de adsorción  $Q$  es sólo una función del tiempo "total" de tratamiento. No se obtienen beneficios con la adsorción de varios pasos. La única posibilidad de utilizar varias unidades es realizar el tratamiento con tanques en paralelo pero empleando largos tiempos de trabajo (por ejemplo, 2 h) a fin de aumentar el uso del adsorbente.



*Figura 6.12. Capacidad de adsorción en función del tiempo y el número de pasos de refinación en contracorriente (1, 2 y 3). Mismas condiciones que en la figura 6.11 (a).*

#### 6.4. Conclusiones

✓ El biodiésel obtenido mediante la metodología supercrítica puede ser eficiente refinado por adsorción sobre adsorbentes de sílica. En este sentido, el uso de unidades de reacción no catalítica, la supresión de los pasos de lavado y el uso de adsorción como pasos de refinación, conducen a un proceso completamente llevado a cabo en condiciones "secas".

✓ Los adsorbentes gel de sílice amorfos del tipo TriSyl son adsorbentes excelentes para ácidos grasos libres en biodiésel, con una capacidad de adsorción de hasta el 100% (peso / peso). Su capacidad de adsorción es mucho mayor que la mostrada por carbón activado virgen e impregnado o tierra de

diatomeas. Esto se atribuye a la distribución de tamaños de poro de las sílicas mesoporosas y a su superficie polar.

✓ La isoterma de adsorción de ácidos grasos libres desde biodiésel sobre sílicas tipo TriSyl es del tipo lineal, en el intervalo de acidez libre de 0-2,5%.

✓ El calor de adsorción es de alrededor de 5,7 kcal mol<sup>-1</sup>.

✓ La cinética de adsorción del ácido oleico disuelto en biodiésel sobre la superficie de la sílica está limitada por la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula. Los bajos valores de coeficiente global de transferencia de masa ( $K$ ) obtenidos para las tres sílicas se debe a valores sumamente bajos de difusión intrapartícula ( $10^{-15}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>).

✓ Las diferencias en cuanto a capacidad de adsorción entre las tres sílicas utilizadas depende en gran medida del grado de deshidratación de su superficie. Por esta razón la operación de refinado con este tipo de adsorbentes debe realizarse en condiciones de vacío a temperaturas en el rango de 70 - 90°C. El vacío permite tanto una mejora notable en la capacidad de adsorción como una eficaz eliminación del agua adsorbida inicialmente en el adsorbente. Además, el uso de vacío permite la eliminación del oxígeno del medio, evitando su oxidación.

✓ La sílica TriSyl 3000 es sin duda la más conveniente ya que la misma contiene menor cantidad de agua adsorbida evitando que luego del tratamiento el biodiésel salga de especificación, presentando mayor capacidad de adsorción ( $Q$ ). En laboratorio se encontraron las siguientes condiciones óptimas

(alcanzando valores de Q cercanos a 100%): 70°C, 60 minutos de tiempo de tratamiento, sílica TriSyl 3000, 0,2 bar y carga de adsorbente igual a 0,4%.

✓ Una operación eficiente de refino en condiciones de vacío para ajustar la acidez libre al valor indicado por las normas, de un biodiésel con un contenido inicial de acidez libre de 1,5-2,5% (por ejemplo para un biodiésel obtenido en un reactor de transesterificación en condiciones supercríticas) requiere utilizar una carga de adsorbente (sílica TriSyl 3000) de 3% a una temperatura de 90°C y un tiempo de tratamiento de 70 a 90 min. En estas condiciones se utiliza entre un 40-65% de la capacidad total de adsorción del adsorbente.

✓ Los tiempos de difusión intrapartícula relativamente elevados sugieren que el mejor modo de operación para el refino según la simulación es en contracorriente. Sin embargo, la simulación del comportamiento de bleachers en serie operando en contracorriente indica que las ventajas buscadas, esto es reducción en el contenido de acidez final y aumento del uso de adsorbente, sólo se cumplen en el caso de adsorbentes que siguen un patrón de adsorción del tipo irreversible. En el caso de las sílicas TriSyl que presentan un patrón lineal de adsorción no se encontró ninguna ventaja en el funcionamiento de un sistema de bleachers en serie con operación en contracorriente.

✓ El acoplamiento de un modelo cinético de adsorción LDF con isoterma lineal define un sistema en el que la capacidad de adsorción del adsorbente es sólo función del tiempo de tratamiento.





## **Capítulo 7**

### **Conclusiones finales**

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado un *estudio destinado al desarrollo de un proceso continuo de obtención de biodiésel con metanol supercrítico que pudiendo procesar materias primas de distinta calidad permita obtener un biocombustible que cumpla las exigentes normas de calidad*. Con este objetivo se han abordado el estudio de distintos temas relacionados al proceso supercrítico a los fines de definir de manera correcta las distintas etapas del proceso y de esa manera poder analizar la factibilidad técnica y económica de la metodología propuesta.

En primer lugar, y con objeto de conocer que pasa en el corazón del proceso que es el reactor supercrítico, se ha realizado la optimización de las condiciones operativas suaves, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1) Se ha demostrado que el proceso planteado, con metanol en estado supercrítico, *tolera niveles altos de ácidos grasos libres y agua en la alimentación*, por lo que *permite procesar materias primas de baja calidad*, mucho más baratas, sin que se vea afectada su reactividad, reduciendo, por tanto, el costo final de producción del biodiésel. Además, permite reducir el impacto ambiental del proceso, puesto que la ausencia de catalizador, elimina la necesidad de realizar la etapa de purificación del biodiésel (neutralización y lavados con agua), que genera grandes volúmenes de efluentes, simplificándola considerablemente.

2) En cuanto a la optimación de las condiciones de operación, se puede decir que se han encontrado condiciones “suaves” de presión y

temperatura trabajando con valores relativamente bajos de relación molar metanol/triglicéridos. Cuando se trabaja con un esquema de un reactor discontinuo es necesario utilizar una relación molar metanol/triglicéridos igual a 20 y una temperatura igual a 280 °C, lo cual significa presiones internas (autógenas) en el reactor de transesterificación del orden de 100-120 bar, para alcanzar el contenido de metilésteres que exige la norma EN 14214 (96,5 %). En estas condiciones el tiempo de reacción necesario es de 60 minutos para lograr dicho contenido. Para mayores tiempos de reacción se verifica una degradación de los metilésteres que en principio no afectaría la calidad del combustible.

3) El proceso no genera glicerol libre y combinado en cantidades apreciables lo cual es una clara ventaja frente a los procesos convencionales. Esto soluciona dos problemas importantes de los mismos, como son: i) la eliminación de glicerol residual mediante lavados sucesivos con agua, lo que aumenta el costo de procesamiento y demanda la necesidad de tratar los efluentes acuosos, y ii) soluciona la problemática actual de los productores sobre que tipo de utilidad darle al glicerol subproducto del proceso. La ausencia parcial del glicerol se debe a que éste se descompone en las condiciones de reacción supercríticas produciendo agua, compuestos volátiles y otros productos que pueden formar parte del combustible.

4) Además de las reacciones de transesterificación, en el reactor ocurren de manera simultánea otras reacciones, estas reacciones son: esterificación, decarboxilación, hidrólisis, descomposición y reformado de

glicerol. Esta red de reacciones es compleja y el planteo de la cinética del sistema parece ser una tarea bastante complicada y es una línea de trabajo que excede el alcance del presente trabajo de Tesis.

En segundo lugar, se ha planteado un *proceso continuo integrado* de obtención de biodiésel en condiciones supercríticas, constituido principalmente por un reactor de transesterificación de tipo flujo pistón y por un separador flash adiabático para remoción de metanol no reaccionado y posteriores etapas de recuperación de calor a los fines de dar una solución a la principal desventaja que plantea la metodología que es la alta demanda calórica. Las etapas de eliminación de metanol residual y recuperación de calor fueron estudiadas mediante simulación con un software adecuado. Las conclusiones obtenidas en la simulación de dicho proceso fueron las siguientes:

5) A pesar de que el valor de relación molar metanol/triglicéridos utilizado es relativamente alto, la carga entálpica de la corriente que abandona el reactor de transesterificación permite eliminar el metanol no reaccionado en un evaporador flash adiabático, sin aporte de calor adicional, lo cual mejora la economía global del proceso.

6) El biodiésel que abandona el separador flash cumple todas las normas de calidad, a excepción del contenido de ácidos grasos libres, por lo que es necesario implementar una etapa de purificación en donde se eliminen los ácidos grasos libres para que el combustible sea apto para comercialización.

Por último, para disminuir el impacto ambiental del proceso de producción de biodiésel y obtener un combustible que cumpla las normas de calidad en su totalidad, se ha llevado a cabo un proceso de purificación de biodiésel (bleaching) para adecuar el contenido de acidez libre del mismo, mediante adsorción sobre materiales adsorbentes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

7) De todos los materiales ensayados, la sílica comercial TriSyl 3000 es sin duda la más conveniente. La misma presenta una capacidad de adsorción cercana a 100% (peso / peso) en las condiciones establecidas como óptimas.

8) El tratamiento permite una eficaz reducción de la acidez libre hasta niveles menores que especificados por las normas de calidad, ASTM D6751 y EN 14214. Lo que permite obtener un combustible apto para comercialización.

9) La operación de refinado utilizando materiales adsorbentes puede reemplazar de manera efectiva la metodología actualmente utilizada a nivel industrial, la cual consiste en neutralización con un álcali y posterior lavado con agua, lo cual genera un volumen importante de efluentes líquidos que es necesario tratar antes de su vertido, lo que también encarece el proceso global de producción.

10) Por lo tanto el uso de unidades de reacción no catalítica, la supresión de los pasos de lavado y el uso de adsorción como paso de refino, conducen a un proceso completamente llevado a cabo en condiciones "secas".

Aunque para la realización del presente trabajo de Tesis se ha manejado una base de datos más amplia, en la redacción de la misma se han referenciado alrededor de cien citas bibliográficas, las cuales se detallan a continuación ordenadas por capítulos.

### Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

- [1] Festival la Europa que educa a los jóvenes, Ciudadanos Europeos León, (2010). ([www.sociedadeducacion.org](http://www.sociedadeducacion.org))
- [2] Revista Fortune, (2002) 120.
- [3] J.C. Yori. Tesis doctoral, (2007) 12.
- [4] A. Demirbas. Progress in Energy and Combustion Science, 31 (2005) 466.
- [5] F. Ma, M.A. Hanna. Bioresource Technology, 70 (1999) 1.
- [6] J. Janaun, N. Ellis. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010) 1312.
- [7] Nextfuel, “Portal de información sobre biodiésel y energías renovables”, 19 noviembre 2009 ([www.biodiesel.com.ar](http://www.biodiesel.com.ar)).
- [8] Annual Book of ASTM Standards; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, (1999).
- [9] A. Demirbas. Energy Conversion Manage, 43 (2002) 2349.
- [10] Biodiesel Handling and use guidelines, U.S. Department of Energy, (2004)
- [11] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. Journal of Bioscience and Bioengineering 92 (2001) 405.
- [12] D. Nimcevic, R. Puntigam, M. Worgetter, R. Gapes. JAOCS, 77 (3) (2000) 275.
- [13] Journey to forever. Biocombustibles y desarrollo sostenible. ([www.journeytoforever.org](http://www.journeytoforever.org))



- [14] A. Srivastava, R. Prasad. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (2000) 111.
- [15] B.K. Barnwal, M.P. Sharma. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 363.
- [16] I.M. Kooter, M.A.T.M. van Vugta, A.D. Jedynskaa, P.C. Trompa, M.M.G. Houtzagera, R.P. Verbeeka, G. Kadijka, M. Mulderija, C.A.M. Krul. *Atmospheric Environment* 45 (8) (2011) 1574.
- [17] M.L. Randazzo, J.R. Sodr . *Fuel* 90 (1) (2011) 98
- [18] R. Halim, B. Gladman, M.K. Danquah, P.A. Webley. *Bioresource Technology*, 102 (2011) 178.
- [19] S. Glisic, D. Scala. *The journal of supercritical fluids* 49 (2009) 293.
- [20] M.J. Haas, S. Bloomer, K. Scott. *JAOCS* 77 (4) (2000) 373.
- [21] J. Van Gerpen. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097.
- [22] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan. *Renew Energy* 29 (2004) 727.
- [23] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata. *Catal. Commun.* 5 (2004) 721.
- [24] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul. *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61.
- [25] M. Oda, M. Kaieda, S. Hama, H. Yamaji, A. Kondo, E. Izumoto. *Biochem. Eng. Journal* 23 (2004) 45.
- [26] C.J. Shieh, H.F. Liao, C.C. Lee. *Bioresource Technology* 88 (2003) 103.
- [27] D. Kusdiana, S. Saka. *Fuel* 80 (2001) 693.
- [28] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka. *Bioresource Technology* 91 (2004) 283.
- [29] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts. *JAOCS* 61 (10) (1984) 1638.
- [30] H. Nouredini, D. Harkey, V. Medikonduru. *JAOCS* 75 (12) (1998) 1775.
- [31] D. Darnoko, M. Cheryan. *JAOCS* 77 (12) (2000) 1263.
- [32] D. Darnoko, M. Cheryan. *JAOCS* 77 (12) (2000) 1269.
- [33] H. Nouredini, D. Zhu. *JAOCS* 74 (1997) 1457.

- [34] P.R. Muniyappa, S.C. Brammer, H. Nouredini. *Bioresource Technology* 56 (1996) 19.
- [35] F. Karaosmanoglu, K.B. Cıgızoglu, M. Tuter, S. Ertekin. *Energy & Fuels* 10 (1996) 890.
- [36] A. Ziebaa, A. Drelinkiewicz, P. Chmielarzb, L. Matachowska, J. Stejskal. *Applied Catalysis A: General* 387 (2010) 13.
- [37] C. Martins Garcia, S. Teixeira, L. Ledo Marciniuk, U. Schuchardt. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6608.
- [38] M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. B-Environ.* 73 (2007) 317.
- [39] D. Martín Alonso, R. Mariscal, M.R. Moreno-Tost, M.D. Zafra Poves, M. López Granados. *Catal. Commun.* 8 (2007) 2080.
- [40] C.R. Vera, S.A. D'Ippólito, C.L. Pieck, J.M. Parera. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro (2005).
- [41] S.A. D'Ippólito, J.C. Yori, M. Iturria, C.L. Pieck, C.R. Vera. *Energy&Fuels* 21 (2007) 339.

### ***Capítulo 3: TÉCNICAS DE ANÁLISIS***

- [1] D. Kusdiana, S. Saka. *Fuel* 80 (2001) 693
- [2] Varian. Application Note 00748. Determination of Total FAME and Linolenic Acid Methyl Esters in Biodiesel According to EN – 14103.
- [3] Varian. Application Note 00737. Determination of Methanol Content in Biodiesel.
- [4] C. Plank, E. Lorbeer. *Journal of Chromatography A* 697 (1995) 461.

[5] Varian. Application Note 00421. Determination of Free and Total Glycerin and mono-, di-, triglyceride content in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography.

[6] S.A. D'Ippolito, J.C. Yori, M. Iturria, C.L. Pieck, C.R. Vera. Energy & Fuels 21 (1) (2007) 339.

[7] D.L. Manuale, V.A. Mazzieri, G.C. Torres, C.R. Vera, J.C. Yori. Fuel 90 (2011) 1188.

[8] R. Sinha. US Patent 4,150,045 (1979).

#### ***Capítulo 4: OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS***

[1] G. Assmann, G. Blasey, B. Gutsche, L. Jeromin, J. Rigal, R. Armengaud, B. Cormary. US Patent 5,514,820 (1996).

[2] R. Stern, G. Hillion, J. Rouxel. US Patent 5,424,466 (1995).

[3] Lurgi Technology ([www.lurgi.com](http://www.lurgi.com))

[4] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5353

[5] C.A. Querini. Workshop Mercosoja, Rosario, Argentina (2006).

[6] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge. Catalysis Today 106 (2005) 190.

[7] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff. Applied Catalysis A: General 257 (2004) 213.

[8] H.N. Basu, M.E. Norris. US Patent 5,525,126.

[9] W.T. Wu, J.W. Chen. US Patent 6,398,707 (2002).

[10] M.A. Dasari, M.J. Goff, G.J. Suppes. JAOCS 80 (2) (2003) 189.

[11] D.M. Ginosar, R.V. Fox. US Patent 6,887,283 (2005).

- [12]Tecnologías Productivas Empleando Fluidos Comprimidos, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. ([www.icmab.es/fluocomp](http://www.icmab.es/fluocomp)).
- [13]A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, E.A. Brignole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (16) (2010) 7666–7670.
- [14]P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, E.A. Brignole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (19) (2007) 6360-6365
- [15]S. Krishtal, M. Kiselev, A. Kolker, A. Idrissi. *Theoretical Chemistry Accounts.* 117 (2007) 297-304
- [16]T. Sasaki, T. Suzuki, F. Okada. US Patent 6,187,939 (2001).
- [17]D. Kusdiana, S. Saka. *Fuel* 80 (2001) 693.
- [18]D. Kusdiana, S. Saka. *Bioresource Technology* 91 (2004) 289.
- [19]M. Bender. *Bioresource Technology* 70 (1999) 120.
- [20]ASTM standard D6751. Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. ASTM, West Conshohocken, PA
- [21]EN14214. Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods, Beuth-Verlag, Berlin, Germany
- [22]F. Goto, T. Sasaki, K. Takagi. US Patent 6,812,359 (2004).
- [23]S.A. D'Ippolito, J.C. Yori, M.E. Iturria, C.L. Pieck, C.R. Vera. *Energy & Fuels* 21 (2007) 339.
- [24]H. Imahara, E. Minami, S. Hari, S. Saka. *Fuel* 87 (2008) 1.
- [25]H. He, T. Wang, S. Zhu. *Fuel* 86 (2007) 442.
- [26]M. Snåre, I. Kubiková, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, D. Murzin. *Ind Eng Chem Res.* 45 (2006) 5708.
- [27]G. Anitescu, A. Deshpande, L. Tavlarides. *Energy & Fuels* 22 (2008) 1391.
- [28]J. Quesada-Medina, P. Olivares-Carrillo. *J. of Supercritical Fluids.* 56 (2011) 56-63
- [29]D.S. Negi, F. Sobotka, T. Kimmel, G. Wozny, R. Schomäcker. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (10) (2006) 3693–3696

- [30] Z. Tang, Z. Du, E. Min, L. Gao, T. Jiang, B. Han. Fluid Phase Equilibria 239 (2006) 8–11
- [31] H. Nouredini; D. Zhu. JAOCS, 74 (1997) 1457
- [32] T. Kimmel, Doctoral Thesis, Technischen Universität Berlin, 2004.
- [33] Gmehling, J. Li, M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 178.
- [34] L. Fjerbaek, K.V. Christensen, B. Norddahl. Biotechnology and Bioengineering, 102 (5) (2009) 1298
- [35] R. Chang. Química General, 4ta Edición, Mc Graw-Hill (1992).
- [36] N. Aimaretti, D.L. Manuale, V.M. Mazzieri, C.R. Vera, J.C. Yori. Energy & Fuels 23 (2009) 1076.
- [37] J. Pinto, F. Lancas, Braz. J. Chem. Soc. 17 (2006) 85.
- [38] E. Minami, S. Saka. Fuel 85 (2006) 2479.
- [39] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor. Journal of Catalysis 257 (2008) 163.
- [40] S. Glisic, D. Scala. J. of supercritical fluids 49 (2009) 293.

***Capítulo 5: DESARROLLO DE UN PROCESO INTEGRADO PARA LA  
PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL***

- [1] S. D'Ippolito, J. Yori, M. Iturria, C. Pieck, J. Grau, C. Vera. Energy Fuels 21 (2007) 339.
- [2] F. Goto, T. Sasaki, K. Takagi. US Patent 6812359 (2004).
- [3] H. Kuramochia, K. Maedab, S. Katoc, M. Osakoa, K. Nakamurad, S. Sakai. Fuel 88 (8) (2009) 1472.

*Capítulo 6: ELIMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES POR  
ADSORCIÓN*

- [1] D.L. Manuale, V.A. Mazzieri, G.C. Torres, C.R. Vera, J.C. Yori. *Fuel* 90 (2011) 1188.
- [2] G. Anitescu, A. Deshpande, L. Tavlarides. *Energy & Fuels* 22 (2) (2008) 1391.
- [3] F. Karaosmanoglu, K. Cigizoglu, M. Tuter, S. Ertekin. *Energy & Fuels* 10 (4) (1996) 890.
- [4] D. Valenzuela, A. Myers. *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice-Hall International Editions, Englewood Cliffs, N.J. (1989).
- [5] M. Jaroniec, R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam (1988).
- [6] D. Breck, W. Eversole, R. Millan, T. Reed and T. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5963.
- [7] H. Halsey, J. Taylor. *J. Chem. Phys* 15 (1947) 624.
- [8] W. Fritz, E.U. Schlunder. *Chem. Eng. Science* 29 (1974) 1279.
- [9] M.J. Rivero Martínez, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, España (2002).
- [10] R. Yang, J. Fern, G. Haller. *AIChE Journal* 20 (4) (1974) 735.
- [11] G. Kraai, J. Winkelman, J. Vries, H. Heeres. *Biochemical Engineering Journal* 41 (1) (2008) 87.
- [12] G. Smits. *JAOCS* 53 (4) (1976) 122.
- [13] R. Reid, J. Prausnitz. *Poling B. The properties of gases and liquids*, 5th Edition. Mc Graw-Hill (2001).
- [14] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons (1972).
- [15] D. Ruthven, S. Farooq, K. Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, New York (1994).
- [16] H. Ahn, C. Lee. *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 2727.

- [17] V. Mazziere, C. Vera, J. Yori. *Energy & Fuels* 22 (2008) 4281.
- [18] W. Nawar, L. Han. *JAOCS* 62 (11) (1985) 1596.
- [19] A. Proctor, S. Palaniappan. *JAOCS* 67 (1) (1990) 15.
- [20] A. Sari, Ö İpýldak. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 20 (2) (2006) 259.
- [21] W. Welsh. US Patent 4880574 (1989).
- [22] W. Singleton, C. Mc Michael. *JAOCS* 32 (1955) 1.
- [23] J. Yori, S. D'Ippolito, C. Pieck, C. Vera. *Energy & Fuels* 21 (1) (2007) 347.

## Publicaciones derivadas de la presente tesis

### *Publicaciones en revistas internacionales*

1-

Título del trabajo: Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel.

Autores: Nora Aimaretti, Debora L. Manuale, Vanina M. Mazzieri, Carlos R. Vera, Juan C. Yori.

Revista: Energy & Fuels.

Año: 2009.

Volumen: 23.

Páginas: 1076-1080.

2-

Título del trabajo: A simple non-catalytic supercritical biodiesel process with adsorption-based refining.

Autores: Debora L. Manuale, Vanina M. Mazzieri, Carlos R. Vera, Juan C. Yori.

Revista: Fuel.

Año: 2011.

Volumen: 90

Páginas: 1188-1196.

3-

Título del trabajo: Biodiesel acidity adjustment by means of adsorption.

Autores: Debora L. Manuale, Gerardo C. Torres, Carlos R. Vera, Juan C. Yori.

Revista: Fuel.

Estado: en evaluación.

### *Publicaciones en congresos*

1-

Título del trabajo: Análisis de un Proceso de Producción de Biodiésel Supercrítico No-Catalítico.

Autores: Debora Manuale, Vanina Mazzieri, Nora Aimaretti, Carlos Vera, Juan Yori.

Evento: XVI Congreso Argentino de Catálisis.

Año: 2009.

2-

Título del trabajo: Proceso simple de producción de biodiésel por transesterificación supercrítica de un solo paso y refinado por adsorción.

Autores: Debora L. Manuale, Vanina A. Mazzieri, Gerardo Torres, Carlos R. Vera, Juan C. Yori.

Evento: XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis.

Año: 2010.



3-

Título del trabajo: Estudio de adsorción de ácidos grasos sobre sílicas comerciales.

Autores: Debora L. Manuale, Gerardo C. Torres, Juan M. Badano, Carlos R. Vera, Juan Yori.

Evento: XVII Congreso Argentino de Catálisis.

Año: 2011.