

# AG&G

**ACEITES & GRASAS**  
Publicación Trimestral de **ASAGA**  
Asociación Argentina de Grasas y Aceites

ISSN 0328 - 381x

**MARZO 2011**  
Tomo XXI • Vol. 1  
Año 21 • Número:

# 82

ABSTRACTS WRITTEN IN ENGLISH



## Presente y futuro de los **Biocombustibles**

Present and future of Biofuels





# Proceso de purificación de biodiesel de alta performance: aplicación a materias primas ácidas

AUTOR: G. MENDOW, C.A. QUERINI  
e-mail: querini@fiq.unl.edu.ar

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE-(FIQ-UNL, CONICET) Santiago del Estero 2654. (3000) Santa Fe, Argentina.

## Resumen / Abstract

El proceso industrial de purificación de biodiesel más utilizado es el lavado acuoso utilizando soluciones diluidas de ácidos como clorhídrico, fosfórico o cítrico. Estos ácidos presentan problemas como la corrosión en los equipos de proceso, y no pueden ser utilizados cuando el biodiesel presenta alto contenido de jabones.

Es por esa razón que resulta atractivo desarrollar un sistema de purificación utilizando una estrategia que minimice estos inconvenientes. Se proponen en este trabajo, tres estrategias diferentes de purificación, según el contenido de jabones.

Se incluyó la utilización de lavado con solución saturada en  $CO_2$ , lo cual dio muy buenos resultados. Además se comprobó que la utilización de un primer lavado neutro, es decir, con agua no acidificada para purificar biodiesel de alto contenido de jabones, logra el objetivo sin provocar problemas de separación de fases ni de formación de emulsiones.

Esta metodología es la única reportada, utilizando lavado acuoso que permite purificar biodiesel cuando se utiliza etanol como alcohol de transesterificación.

*The industrial process for biodiesel purification currently used, is carried out with aqueous solutions, using hydrochloric, phosphoric, or citric acids. These acids have corrosion problems, and cannot be used in the case in which the biodiesel contains high levels of soaps.*

*For these reasons, the development of purification processes that solve these problems are of high interest. In this work three different strategies of purification are presented, the selection of each of them depending upon the soap content.*

*The use of  $CO_2$ -saturated aqueous solutions is included as a new procedure to neutralize the biodiesel. The use of a first biodiesel washing, using a low volume of non-acidified water is very effective to remove soaps, without producing acidity in the final product. The combination of a first neutral washing, followed by an washing with a  $CO_2$ -saturated solution, is the only methodology available to purified biodiesel when using ethanol to carry out the transesterification, and high-acidity raw materials.*

## Palabras claves / Key words

Biodiesel, lavado acuoso, purificación, dióxido de carbono. *Biodiesel, water washing, purification, carbon dioxide.*

## • Introducción

La creciente demanda mundial de energía, el precio ascendente del petróleo y el incremento de las exigencias en lo

referente a emisiones gaseosas provenientes de los gases de combustión de los automóviles, que provocan el efecto invernadero, ha motivado el estudio de diferentes combustibles alternativos a

lo largo de los últimos años. Uno de los principales combustibles alternativos son los biocombustibles, que se pueden definir como combustibles líquidos o gaseosos destinados al sector del trans-

porte que están constituidos predominantemente por materias primas renovables o biomasa [1]. Así por ejemplo, el biodiesel se obtiene a partir de grasas animales y aceites vegetales.

Las ventajas principales que presenta el biodiesel, están relacionadas a su producción con la utilización de materias primas renovables. Los ésteres obtenidos son biodegradables, no tóxicos, sin contenidos de azufre y no contribuyen al calentamiento global debido a que presentan un ciclo de carbono cerrado [2].

Por otra parte, las emisiones que generan los automóviles que utilizan este combustible presentan menor contenido de CO y particulados de hollín [3]. El biodiesel puede ser mezclado con el gas oil derivado del petróleo y utilizado en motores diesel con pequeñas o sin modificaciones.

La reacción más utilizada en la industria para la producción de biodiesel es la transesterificación. En esta reacción, los triglicéridos reaccionan con un alcohol (metanol o etanol) para dar como resultado mono alquil ésteres y glicerol. Esta reacción se realiza en presencia de un catalizador básico debido a que éste es el que presenta mejor performance y mayor velocidad de reacción en condiciones moderadas de presión y temperatura [4][5].

Los catalizadores que habitualmente se utilizan son: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una solución de metóxido de sodio o potasio en metanol. En cuanto a las sales de metilato, éstas son más reactivas que sus correspondientes hidróxidos, tanto para la producción de metil como de etil ésteres, aunque son más costosas que dichos hidróxidos.

Sin embargo, presentan elevada velocidad de reacción, bajo contenido de agua y consecuentemente, menor tendencia a la formación de jabones. Esto hace que los rendimientos sean mayores y se eviten problemas en las etapas de puri-

ficación, por lo que este tipo de catalizadores son utilizados en la mayoría de las grandes industrias productoras de biodiesel.

Luego de la reacción, el biodiesel crudo muestra un alto contenido de alquil ésteres e impurezas tales como jabones, catalizador, agua, metales, alcohol y glicerol libre, que deben ser eliminados en posteriores etapas de purificación [6][7] de manera tal de cumplir con las normas de calidad vigentes (EN 14214, IRAM, ASTM.).

El proceso de purificación consiste en lavar el biodiesel resultante de la reacción para eliminar las impurezas presentes. En una primera etapa, se utilizan soluciones de ácidos para neutralizar el catalizador, evitar saponificación y formación de emulsiones por acción de los jabones formados en la etapa de transesterificación. La segunda etapa es para eliminar el ácido remanente de la primera etapa de lavado y terminar de extraer impurezas.

El alcohol más utilizado en este tipo de procesos es el metanol, ya que históricamente fue el más económico comparado con otros alcoholes. Sin embargo, debido al crecimiento de la producción y el consumo de etanol como aditivo para naftas, en países como Brasil, el costo del mismo es inferior al del alcohol metílico [8][9]. Esta situación motivó el estudio del proceso de producción de etil ésteres [10][11][12][13][14][15]. Este proceso presenta el problema de la excesiva formación de jabones, ya que los mismos se generan de tres a cuatro veces más que en el proceso de producción de metil ésteres [14][15].

La formación de estas especies no sólo consume el catalizador, disminuyendo la eficiencia de la reacción, sino que además provoca problemas de separación de fases y formación de emulsiones en las etapas de purificación [16].

Además, la presencia de jabones cuando se utilizan los procesos conven-

cionales de purificación (lavados con ácido fosfórico, cítrico, o clorhídrico o utilización de resinas de intercambio iónico), provoca que la acidez final del biodiesel obtenido sea superior a lo especificado por las normas internacionales debido a que todos los jabones son neutralizados con la consecuente formación de ácidos grasos.

El objetivo de este trabajo se centra en el estudio de un ácido alternativo como el carbónico para realizar la primera etapa ácida de purificación de forma tal de evitar la corrosión en el sistema.

Por otro lado, se propone investigar la forma de purificar biodiesel crudo de alto contenido de jabones, específicamente los obtenidos en la transesterificación con etanol o derivados de aceites crudos de alta acidez, de manera que el producto final cumpla con las especificaciones internacionales.

Además, se optimiza la forma de realizar estas operaciones evitando la formación de emulsiones, de tal manera de que puedan ser extrapoladas a la industria actual de producción de biodiesel. Resulta importante destacar que estos procesos se encuentran protegidos por la patente AR P20100101552 desarrollada por este grupo de trabajo [17].

## • Experimental

### Proceso de producción de biodiesel

La reacción se llevó a cabo en un balón agitado a 60 °C, con un tiempo de reacción de 1 a 2 h. Como materia prima se utilizó aceite refinado de girasol con una acidez menor a 0.1 mgKOH/g muestra, grasa vacuna con acidez de 5.62 mgKOH/g muestra, aceites crudo de soja con acidez de 4.64 y 1.63 mgKOH/g muestra, y aceite de canola con acidez de 3.34 mgKOH/g muestra.

Como alcohol se utilizó metanol 99.8% (contenido de agua 350 ppm) y etanol 99.5% (contenido de agua 1150 ppm).



Los catalizadores utilizados fueron hidróxido y metóxido de sodio (30% en metanol marca Evonik). Las concentraciones de los mismos fueron de 0.011 - 0.0375 moles de catalizador/100 mL de aceite.

**Análisis de biodiesel**

Se tomaron muestras de biodiesel y glicerina en las diferentes etapas del proceso, a las que se les determinó el contenido de catalizador y jabones por medio de una titulación ácido-base (AOCS Cc17-79 o IRAM 5599).

El biodiesel o glicerina se disolvieron en una solución 1:1 de tolueno:etanol y se titularon con una solución de HCl 0.1 N, utilizando fenolftaleína y azul de bromo fenol como indicadores para determinar la concentración de catalizador y jabones respectivamente.

Con respecto a la glicerina libre, ésta se determinó por medio de la extracción con agua de la misma de la fase biodiesel, seguida por una titulación detallada en las normas ASTM D-1615, IRAM 41089, BS-5711, o AOCS 14-56.

Detalles de esta técnica pueden consultarse en la bibliografía. [18]

• **Resultados y Discusión**

**Purificación de metil ésteres de alto contenido de jabones**

Se utilizaron cuatro estrategias de purificación: a: un sólo lavado con 40% v/v de agua saturada en CO<sub>2</sub>; b: primer lavado con 10% de agua neutra y segundo lavado con 20 %v/v de agua saturada en CO<sub>2</sub>; c: dos lavados con 20% v/v de agua saturada en CO<sub>2</sub>; d: primer lavado 20% v/v con solución de HCl y segundo lavado con 20%v/v agua destilada (proceso similar al utilizado en la industria).

Resulta importante remarcar que las estrategias de purificación denominadas a, b y c se encuentran protegidas por la

patente AR P20100101552 desarrollada por este grupo de trabajo [17].

**Proceso de producción sin evaporación de alcohol**

El esquema de procesos utilizado en estas experiencias se muestra en la Figura 1. En éste caso, la válvula V-1 permanece cerrada en todo momento, dado que no se realiza la evaporación de metanol una vez finalizada la reacción.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para un aceite crudo de soja parcialmente desgomado con acidez 1.63 mgKOH/g, sin evaporación de metanol luego de la reacción y utilizando metóxido de sodio como catalizador.

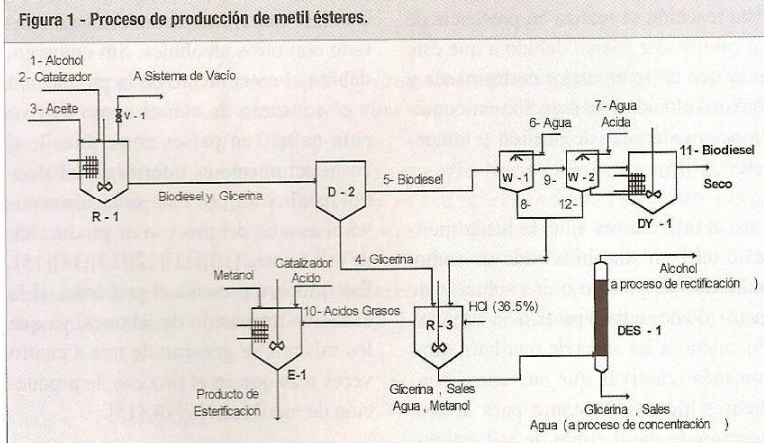
Durante la reacción de transesterificación se producen reacciones indeseadas, como la saponificación, principalmente cuando hay agua en el sistema reaccionante. Por otro lado, si el aceite presenta alto contenido de ácidos grasos, éstos se neutralizan con el catalizador, consumiendo el mismo y disminuyendo la

velocidad de reacción. Esta reacción genera como producto jabones y agua.

El problema surge cuando la cantidad de jabones formados en la transesterificación es muy elevado, ya que éstos, al entrar en contacto con el agua ácida de lavado se transforman en ácidos grasos solubles en biodiesel. Ello provoca que la acidez del biodiesel obtenido aumente proporcionalmente a la cantidad de jabones presentes.

En la Tabla 1 puede observarse que cuando el primer lavado se realiza con ácidos, ya sea clorhídrico o carbónico, la acidez final del biodiesel es similar en todos los casos. Estos valores son altos con respecto a lo que requieren las normas internacionales de calidad de biodiesel que exigen valores menores a 0.5 mg KOH/g.

En el caso en que se utilizó una baja proporción de agua neutra (10% en volumen respecto del aceite utilizado como materia prima), la acidez disminuyó notoriamente. Es importante remarcar que cuando se utilizó agua neutra en la primera etapa de reacción hubo una rápi-



**Tabla 1: Biodiesel producido a partir de aceite crudo de soja parcialmente desgomado (A = 1.63 mgKOH/g) sin evaporación de alcohol.**

Purificación	Glicerina libre (%)	Acidez (mg KOH/g)	Jabones (mg <sub>oleato</sub> /Kg)
Un lavado con 40% solución saturada en CO <sub>2</sub> .	0,007	0,84	0,02
Dos lavados: 1º) 10% Agua neutra, 2º) 20% Agua saturada en CO <sub>2</sub> .	0	0,14	0
Dos lavados: 1º y 2º) 20% Agua sat. en CO <sub>2</sub> .	0	0,76	0
Dos lavados: 1º) 20 % HCl 5% 2º) Agua neutra.	0	0,98	0



de separación de fases y no se observó formación de emulsión (Figura 2), mientras que cuando se realizó el lavado utilizando un 30 % v/v de agua, se formó una emulsión muy estable, la cual no permitió la separación de las fases agua-biodiesel incluso utilizando separación centrífuga.

Similares resultados se obtuvieron cuando se utilizó aceite de canola como materia prima. En este caso, la materia prima presenta un valor de acidez de 3.34 mgKOH/g, que es aproximadamen-

te el doble del utilizado en la experiencia con aceite crudo de soja.

Nuevamente puede observarse en la Tabla 2, que cuando en la primera etapa se utiliza solución de HCl o CO<sub>2</sub>, el índice de acidez observado es similar en todos los casos. Se puede ver además que los valores de acidez en el biodiesel resultante son elevados. Sin embargo, en el caso en que se utilizó agua neutra en baja proporción en la primera etapa de lavado, el valor de acidez resultó inferior, e incluso cumple con las normas internacionales de calidad. En este caso también hubo una rápida separación de fases y no se observó formación de emulsiones estables.

#### Proceso de producción con evaporación de alcohol

Para utilizar aceites con mayor contenido de ácidos grasos, se incorpora en el proceso una etapa de evaporación de metanol luego de la reacción, con el fin

de forzar la transferencia de impurezas (jabones, glicerina y catalizador) a la fase glicerina.

En la Figura 1 se pueden observar las etapas del proceso. En este caso, la válvula V-1 será abierta una vez finalizada la reacción, permitiendo la generación de vacío en el interior del reactor.

La evaporación se realiza antes de separar la glicerina del biodiesel [19]. Con esta secuencia, el contenido de jabones en el biodiesel al ingresar a las etapas de purificación es menor. La materia prima utilizada en esta experiencia fue aceite crudo de soja parcialmente desgomado con un índice de acidez de 4.64 mgKOH/g y metóxido de sodio como catalizador y los resultados obtenidos en esta experiencia se muestran en la Tabla 3.

Se puede observar para el caso en que la primera etapa se realizó con solución ácida, los valores de contenido de ácidos grasos en el biodiesel final, son similares entre sí y más bajos que en las experiencias anteriores, incluso, muy cercanos a lo que exigen las normas internacionales. Se vuelve a observar que en dos lavados se eliminan toda la glicerina libre y jabones. En ninguna de las experiencias se observó formación de emulsiones ni problemas de separación de fases.

Es importante remarcar que la cantidad de jabones presentes en la fase biodiesel antes de realizar la evaporación fue de 8.5 g de oleato/kg, mientras que luego de realizada la misma, la cantidad de jabones disminuyó a 4.8 g oleato/kg de muestra.

Para completar el estudio se utilizó como materia prima grasa vacuna de alto contenido de acidez, con el objetivo de evaluar la factibilidad de este método de purificación en las condiciones aún más complejas. La materia prima empleada presentó un índice de acidez de 5.62 mgKOH/g y el catalizador utilizado fue metóxido de sodio. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Figura 2 - Foto del sistema durante la separación de fases agua - biodiesel posterior al primer lavado neutro con baja proporción de agua. Izq: 5% de agua, Der: 10% de agua.

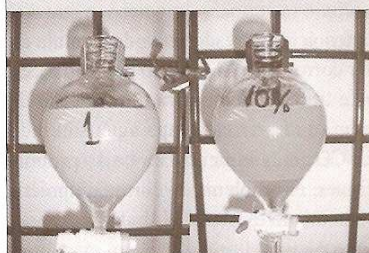


Tabla 2 - Biodiesel producido a partir de aceite de canola (A = 3.34 mgKOH/g) sin evaporación de alcohol.

Purificación	Glicerina libre (%)	Acidez (mg KOH/g)	Jabones (mg <sub>oleato</sub> /Kg)
Un lavado con 40% solución saturada en CO <sub>2</sub> .	0,0023	0,94	0,24
Dos lavados: 1º) 10% Agua neutra, 2º) 20% Agua saturada en CO <sub>2</sub> .	0	<b>0,18</b>	0
Dos lavados: 1º y 2º) 20% Agua sat. en CO <sub>2</sub> .	0	0,98	0
Dos lavados: 1º) 20 % HCl 5% 2º) Agua neutra.	0	1.02	0

Tabla 3 - Biodiesel producido a partir de aceite crudo de soja parcialmente desgomado (A = 4.64 mgKOH/g) con evaporación de alcohol.

Purificación	Glicerina libre (%)	Acidez (mg KOH/g)	Jabones (mg <sub>oleato</sub> /Kg)
Un lavado con 40% solución saturada en CO <sub>2</sub> .	0,0015	0,56	0
Dos lavados: 1º) 10% Agua neutra, 2º) 20% Agua saturada en CO <sub>2</sub> .	0	<b>0,12</b>	0
Dos lavados: 1º y 2º) 20% Agua sat. en CO <sub>2</sub> .	0	0,52	0
Dos lavados: 1º) 20 % HCl 5% 2º) Agua neutra.	0	0,64	0

Tabla 4 - Biodiesel producido a partir de grasa vacuna con alto contenido de acidez (A = 5.62 mgKOH/g) con evaporación de alcohol.

Purificación	Glicerina libre (%)	Acidez (mg KOH/g)	Jabones (mg <sub>oleato</sub> /Kg)
Un lavado con 40% solución saturada en CO <sub>2</sub> .	0,0032	0,46	0
Dos lavados: 1º) 10% Agua neutra, 2º) 20% Agua saturada en CO <sub>2</sub> .	0	<b>0,2</b>	0
Dos lavados: 1º y 2º) 20% Agua sat. en CO <sub>2</sub> .	0	0,56	0
Dos lavados: 1º) 20 % HCl 5% 2º) Agua neutra.	0	0,52	0



Se puede ver que el comportamiento sigue siendo similar a los anteriores. Cuando se utiliza agua ácida en la primera etapa, la acidez final del biodiesel es mayor a la que se observa cuando el primer lavado se realiza con agua neutra. Además, cuando se realiza evaporación de metanol, los valores de acidez son relativamente bajos, si se los compara con las experiencias en las que no se realiza evaporación, aunque no cumplen con la especificación internacional. Los contenidos de glicerina libre y jabones son prácticamente indetectables con cualquier tipo de lavado.

### Purificación de etil ésteres

Los etil ésteres presentan ventajas frente a los metil ésteres. Desde el punto de vista ambiental, los primeros exhiben menores emisiones de material particulado y de gases de efecto invernadero, como monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y son más biodegradables en agua que los metil ésteres [20].

Además, presentan mejores propiedades físicas, como índice de cetanos, punto de niebla, punto de escurrimiento y punto de inflamación. Otra ventaja, es que el etanol proviene de materias primas agrícolas, y esto hace que los etil ésteres sean un biocombustible totalmente renovable e independiente del petróleo. Por otra parte, debido al mayor peso molecular del etanol, se obtienen valores de rendimiento mayores a 104% respecto al aceite, lo que representa una ventaja económica muy importante.

En trabajos anteriores [14][15], se mostró que las reacciones de etanólisis generan una cantidad de jabones aproximadamente tres veces superior a los que se forman en reacciones de metanólisis, trabajando en idénticas condiciones. Es por esta razón, que las etapas de purificación de etil ésteres resultan altamente complejas. No hay reportes que presenten metodologías aplicables a escala industrial para purificación con corrientes acuosas.

Debido a ello, se comparó la forma actual de purificación (primer lavado ácido y segundo lavado neutro) con el proceso propuesto, utilizando como primer lavado un bajo porcentaje de agua neutra, seguido de un lavado con agua saturada en CO<sub>2</sub>.

En la Tabla 5, puede observarse el porcentaje de jabones y glicerina libre antes y después de cada uno de los métodos de purificación evaluados y la acidez del biodiesel final.

Puede notarse que las dos formas de purificación presentan una excelente performance en lo que se refiere a eliminación de jabones y glicerol, ya que en cada uno de los casos evaluados no se observó la presencia de los mismos en el biodiesel obtenido como producto final.

Sin embargo, cuando se utiliza ácido clorhídrico en la primera etapa de purificación, todos los jabones presentes en la fase éster se transforman en ácidos grasos, por lo que la acidez final del biodiesel es excesivamente alta. Por lo tanto, se concluye que la utilización de lavados convencionales con ácidos diluidos no es apta para este proceso, debido al alto contenido de jabones presentes en el biodiesel a tratar.

El procedimiento que mejores resultados mostró fue la utilización de un primer lavado neutro, seguido de un segundo lavado con agua saturada en CO<sub>2</sub>. Este proceso se encuentra detallado en la patente AR P20100101552 [17]. Se pudo observar que este procedimiento de purificación es altamente eficiente, ya que el biodiesel obtenido presentó un contenido indetectable de jabones, catalizador y glicerina libre, mientras que su acidez resultó muy por

debajo de los valores establecidos por las normas internacionales. Además, en ningún momento se observaron problemas de formación de emulsiones o interfases.

### Aplicación industrial

En la actualidad, el proceso de purificación casi exclusivamente utilizado por las grandes industrias de producción de biodiesel, es el de los lavados acuosos. En la primera etapa de lavado ingresa el biodiesel, que sale del último decantador (o centrífuga) biodiesel-glicerol y se pone en contacto con una solución de ácido fosfórico, clorhídrico o cítrico.

Estos ácidos presentan la desventaja de ser corrosivos. El método presentado en este trabajo, demuestra que en caso de usar en la primera etapa agua saturada en CO<sub>2</sub> o agua neutra en bajas proporciones, el problema de corrosión prácticamente no existe.

Por otro lado, en los procesos actuales de purificación, el biodiesel que sale del primer lavado ácido, debe ingresar ineludiblemente a una segunda etapa donde son eliminadas las microgotas ácidas utilizando agua neutra. La ventaja que presenta la utilización de un sistema de lavado utilizando agua saturada en CO<sub>2</sub> es que si el biodiesel sale de la misma sin jabones ni glicerina libre, puede ser secado directamente, sin la necesidad de pasar a través de otro sistema de lavado, disminuyendo de esta manera costos en infraestructura y operación.

En la actualidad, no existe una solución tecnológica ni económica para el tratamiento de biodiesel de alto contenido

**Tabla 5: Comparación de acidez, jabones y glicerina libre del biodiesel obtenido utilizando primer lavado con HCl o con bajo porcentaje de agua neutra. El segundo lavado fue con agua y agua saturada en CO<sub>2</sub> respectivamente. Secado a 90 °C en flujo de N<sub>2</sub>.**

1° Lavado	Jabones iniciales (g <sub>jabones</sub> /Kg)	Jabones finales (g <sub>jabones</sub> /Kg)	Glicerina libre inicial (%)	Glicerina libre final (%)	Índice de acidez final (mgKOH/g)
HCl	11.28	0	0.39	0	1.29
Neutro	11.28	0	0.39	0	0.14



de jabones. Este problema surge sobre todo, en pequeñas y medianas industrias, donde se utilizan como materias primas aceites o grasas que presentan altos valores de índice de acidez y contenido de agua, o cuando se utilizan hidróxido de sodio o potasio como catalizador. La solución más utilizada, aunque no siempre efectiva, es la de evaporar la suficiente cantidad de metanol, de manera tal que facilite la decantación de los jabones hacia la fase glicerol. Al realizar esta operación se corre el riesgo de provocar una inversión de la reacción de transesterificación, ya que al eliminar metanol se desplaza el equilibrio hacia reactivos, y se obtiene como resultado preferentemente monoglicéridos, que pueden provocar que el biodiesel obtenido no cumpla con las normas de calidad.

Además de esto, resulta necesario aumentar los tiempos de residencia en el decantador, logrando de esta manera que la cantidad de jabones sea la adecuada para que el biodiesel final no presente valores elevados de acidez. Es por todo lo mencionado, que la aplicación de lavado con bajas proporciones de agua es una solución sencilla, económica y muy efectiva.

Resulta importante remarcar que luego de efectuado dicho lavado neutro, es necesario realizar un segundo lavado para eliminar los restos de jabones y glicerina libre que puedan quedar. Si se realizara en una etapa de lavado con agua neutra, es posible que las pequeñas cantidades de jabones presentes en las microgotas, provoquen formación de emulsiones. Nuevamente, la solución más simple y efectiva es utilizar en esta segunda etapa de lavado, agua saturada en CO<sub>2</sub> para evitar esta problemática.

En el caso de producción de biodiesel utilizando etanol como alcohol de transesterificación, la única alternativa posible de purificación en fase acuosa, es la utilización de esta configuración de purificación, ya que no es posible evaporar el etanol, por una formación

de geles en todo el sistema. Tampoco pueden aplicarse resinas de intercambio, ya que igualmente conduce a una alta acidez del producto.

En lo que respecta a efluentes, ambas configuraciones de purificación (lavado con agua saturada en CO<sub>2</sub> o lavado neutro y lavado con agua saturada en CO<sub>2</sub>) presentan ventajas muy interesantes.

Para el caso del agua saturada en CO<sub>2</sub> resulta muy sencillo recuperar el metanol de la misma, debido a que puede ingresar directamente a la torre de destilación sin tener que ser previamente neutralizada con la consecuente formación de sales, evitando problemas de corrosión.

En el caso de la purificación con baja proporción de agua neutra, la misma sale del proceso con un alto contenido de jabones y metanol o etanol. Estos jabones pueden ser recuperados realizando una neutralización de esta fase acuosa, ya que al acidificar la solución, los jabones se transforman en ácidos grasos y se separan como fase orgánica. La fase acuosa será neutralizada e ingresada a la torre de destilación correspondiente para la recuperación de alcohol, mientras que la fase orgánica ingresará al reactor de esterificación junto con los ácidos grasos recuperados en el proceso de neutralización de la fase glicerol.

#### • Conclusiones

Se estudiaron dos configuraciones posibles para la purificación de biodiesel, según el contenido de jabones del mismo al final de la reacción. Se encontró que la utilización de ácido carbónico (agua saturada en CO<sub>2</sub>) puede reemplazar a los ácidos inorgánicos utilizados actualmente, evitando de esta manera problemas de corrosión en cañerías, válvulas y equipos aguas abajo. Se observó además que los parámetros representativos de una purificación efectiva (acidez, jabones y glicerina

libre) utilizando esta metodología de purificación, son satisfactorios.

Se concluye además, que al utilizar ácido carbónico como elemento de purificación, se evita la utilización de un segundo lavado en los procesos convencionales de purificación, disminuyendo así los costos en infraestructura.

Por otro lado, se logró poner a punto una metodología para purificar biodiesel de alto contenido de jabones, sin generar acidez en el producto final. Esto se logró utilizando bajas proporciones de agua neutra en una primera etapa. Se pudo ver además, que a medida que aumenta el contenido de jabones, la eficiencia de la purificación con bajas proporciones de agua neutra mejoran notablemente.

Los efluentes de estos procesos son menos corrosivos que los que se presentan en la industria actual. En el caso de lavado neutro, donde se obtiene una solución con alto contenido de jabones, estos pueden ser acidificados y recuperados como ácidos grasos y posteriormente esterificados, permitiendo que los rendimientos sean mayores.

Finalmente se aplicó una configuración de purificación muy eficiente, y la única actualmente conocida, para utilizar en la producción de etil ésteres, incluso cuando se utilizan materias primas de alta acidez o grasa vacuna como materias primas.

#### • Referencias

- [1] Dermibas, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy* 35 (2007) 4661–4670.
- [2] J. V. Gerpen Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technologies* 2005. 86, 1097–107.
- [3] M. S. Graboski, R. L. McCormick. Combustion of fat and vegetable-oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci* 1998;24:125–64.
- [4] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields

- of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638–1643.
- [5] E.E. Reid. Studies in esterification. IV. The interdependence of limits as exemplified in the transformation of esters (1911). *Am. Chem. J.* 45, 479–516.
- [6] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Biores. Technol.* 98 (2007) 1724 – 1733.
- [7] M. Berrios, R. L. Skelton. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chem. Eng. Journal.* 144 (2008) 459 – 465.
- [8] <http://www.unica.com.br>, 2010.
- [9] <http://www.methanex.com/products/methanolprice.html>, 2010.
- [10] Bouaid, A., Martínez, M., Aracil, J., 2007. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design *Chem. Eng. Jour.* 134, 93-99.
- [11] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A., 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Proc. Tech.* 88, 513-522.
- [12] Marjanovic, A.V., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., 2010. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel* 89, 665-671.
- [13] Zhou, W., Konar, S.K., Boocock, D.G.B., 2003. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *JAOCs*, 80, 367-371.
- [14] G. Mendow, N. Imhoff, C. A. Querini. *Actas XIII Congreso Latinoamericano de grasas y aceite. Rosario, Argentina.* (2009).
- [15] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst. *Biores. Technol.* In Press.
- [16] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Biores. Technol.* 92 (2004) 297 – 305.
- [17] AR P20100101552. G. Mendow, C.A. Querini. *Purificación de Biodiesel.* 2010.
- [18] Pisarello, M.L., Dalla Costa, B.O., Veizaga, N.S., Querini, C.A., 2010. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 8935–8941.
- [19] G. Mendow, F.C. Monella, M.L. Pisarello, C.A. Querini. Biodiesel production from non-degummed vegetable oils: Phosphorus balance throughout the process. *Fuel Processing Technology.* In Press (2010).
- [20] V. Makareviciene, P. Janulis Renewable. “Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester *Energy*” 28 (2003) 2395–2403 ■