

XXIX CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA
“CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA”



Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

REFINO DE BIODIESEL MEDIANTE EL USO DE MATERIALES ADSORBENTES

*Debora Laura Manuale**, *Elisabet Greco*, *Gerardo Torres* y *Juan Carlos Yori*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL) – Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina.

*E-mail: *dmanuale@fiq.unl.edu.ar*

Introducción

El biodiesel se obtiene a partir de la transesterificación de los triglicéridos (TG) con un alcohol, generalmente metanol, en la que se obtiene además glicerol como subproducto de reacción [1,2]. En la industria el método que se utiliza actualmente es el convencional, que aplica catálisis alcalina homogénea. En esta metodología, luego del reactor de transesterificación la corriente ingresa a un decantador, el cual separa las fases biodiesel y glicerol, a la salida del mismo se obtienen ambas fases impuras por lo que deben ser sometidas a una serie de pasos sucesivos de refino para que el mismo cumpla con las normas de calidad correspondientes. El refino consiste en una serie de etapas de lavado con agua, lo que genera grandes volúmenes de efluentes de proceso que deben ser tratados antes de su vertido final, de manera de no producir daños medioambientales, debido al alto contenido de la demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), y altos valores de pH. Esto incorpora un costo adicional no deseado al proceso. Además, la presencia de agua afecta la calidad del combustible durante el almacenamiento y el uso en motores diesel por lo que posterior a los lavados, debe ser despojado de la misma [3,4]. Las impurezas que contiene el biodiesel son: metanol, agua, glicerol libre y combinado y jabones.

Para solucionar la problemática se propone realizar el refino de biodiesel mediante el uso de materiales adsorbentes. Manique y col. [5] han descrito la purificación de biodiesel utilizando cáscara de arroz molida como material adsorbente]. En una concentración de 4%, las mismas mostraron excelentes resultados para la eliminación de impurezas del biodiesel. Berríos y col. [6] llevaron a cabo la purificación utilizando silicato de magnesio. Postularon que es necesaria la previa eliminación de metanol para evitar la saturación del adsorbente.

En este trabajo se eligió como material adsorbente una sílice comercial (TrySil 3000, Grace & Co) y se estudiaron condiciones específicas de temperatura y presión, de manera que en un mismo paso sean removidas la totalidad de las impurezas.

Experimental

Materiales: se utilizó un biodiesel comercial suministrado por Vicentín S.A., el cual fue aditivado con distintos contaminantes hasta niveles acordes con los que corresponderían a un biodiesel sin purificar directamente extraído del decantador de la planta [7]. El adsorbente utilizado fue Gel de sílice suministrado por W. R. Grace & Co (Trysil 3000) en forma de gránulos amorfos. Sus propiedades físicas fueron publicadas en un trabajo previo [8].

Tratamiento de adsorción: El biodiesel impuro y el adsorbente fueron colocados en un reactor tipo autoclave agitado de 500 ml, el cual está provisto de una termocupla y un manómetro [9]. Los tratamientos fueron realizados a distintas temperaturas (65, 80 y 90 °C) y a distintas presiones absolutas (0,11 y 1 bar). Las concentraciones de adsorbente fueron 0,3 y 1 % y los tiempos de contacto de 15 a 90 minutos. Luego de cumplido el tiempo de tratamiento se realizó un filtrado y se procedió a caracterizar las muestras tratadas utilizando las técnicas previstas por las normas ASTM 6751 y EN 14214.

Resultados

Se llevaron a cabo experiencias en las que se evaluaron diferentes condiciones de operación, como ser: temperatura, tiempo de tratamiento, presión absoluta y masa de adsorbente.

El contenido de impurezas del biodiesel de partida supera lo establecido por las normas de calidad, lo cual se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenidos de los distintos compuestos en el biodiesel de partida y contenidos máximos permitidos por las normas.

Compuesto / Contenidos	Biodiesel de partida	Máximo permitido
Metanol, % (m/m)	5	0,2
Jabones, % (m/m)	0,25	0,02
Agua, % (m/m)	0,13	0,05
Glicerol combinado, % (m/m)	2,41	0,8
Glicerol libre, % (m/m)	0,2	0,02

m: masa

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos expresados en capacidades de adsorción, Q% (g impureza por cada 100 g de adsorbente), de las siguientes impurezas: jabones, glicerol libre y combinado.

Tabla 2. Capacidades de adsorción obtenidas en las experiencias de jabones, glicerol libre y combinado para las condiciones más relevantes de temperatura, presión y tiempo.

Presión abs:	0,11 bar			1 bar
T: 65°C	15´	30´	90´	90´
Jabones (cenizas)	0,00	2,92	24,73	0,94
Glicerol combinado	146,20	147,20	151,00	13,40
Glicerol libre	13,10	14,80	15,82	8,30

T: 80°C	30´	45´	90´	90´
Jabones (cenizas)	6,02	6,02	19,66	0,54
Glicerol combinado	137,60	138,50	498,20	12,29
Glicerol libre	14,90	15,20	49,97	8,30

Como se puede ver en la Tabla 2, en general para todos los compuestos evaluados, la aplicación de vacío aumenta considerablemente las capacidades de adsorción.

Se obtiene un aumento de la capacidad de adsorción a medida que se incrementa la temperatura, tanto en condiciones de vacío como a presión atmosférica, lo mismo ocurre al analizar la variable tiempo.

Para glicerol combinado y jabones, el contenido final es menor al exigido por las normas, no ocurre lo mismo para glicerol libre, ya que todos los valores se encuentran levemente por encima del máximo permitido por dichas normas.

En cuanto a los compuestos Agua y Metanol podemos decir que el contenido de los mismos disminuyó en todos los casos para las condiciones de vacío y además estos valores se encuentran, en general, por debajo del máximo establecido por las normas de calidad. Esto se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones finales de metanol y agua, para las condiciones más relevantes de temperatura, presión y tiempo.

Compuesto	T, °C	Tiempo de tratamiento, min		
		15	30	90
Metanol	65	0,02	0,00096	0,00098
	80	0,011	0,0035	0,0029
Agua	65	0,05	0,043	0,04
	80	0,11	0,08	0,07

Conclusiones

Debido a los resultados obtenidos podemos decir que el refinado mediante el uso de sílice comercial como material adsorbente podría reemplazar a los sucesivos lavados con agua que se utiliza actualmente en la industria. De esta manera se obtiene en un único paso la purificación del combustible quedando apto para comercialización, minimizando el impacto ambiental ya que no se producen efluentes líquidos.

Referencias

- [1] P. Olivares-Carrillo y J. Quesada-Medina. *The Journal of Supercritical Fluids* 58 (2011) 378.
- [2] D.L. Manuale, V.M. Mazzieri, G. Torres, C.R. Vera, J.C. Yori. *Fuel* 90 (2011) 1188.
- [3] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3456.
- [4] F. Karaosmanoglu, K. Cigizoglu, M. Tuter, S. Ertekin. *Energy & Fuels* 10 (4) (1996) 890
- [5] M.C. Manique, Candice Schmitt Faccini, Bruna Onorevoli, Edilson Valmir Benvenuti. *Fuel* 92 (2012) 56.
- [6] M. Berrios, R.L. Skelton. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 459.
- [7] H. Nouredini, D. Zhu. *JAOCs* 74 (1997) 1457.
- [8] D.L. Manuale. Tesis Doctoral (2011).
- [9] S. D'ippolito, J. Yori, M. Iturria C. Pieck, C.R. Vera. *Energy & Fuels* 21 (2007) 339.