

## Aprovechamiento de las oleínas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel

Por J. Pereda Marín\*, F. Barriga Mateos, y P. Álvarez Mateos

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla  
C/ Profesor García González, s/n  
41012- Sevilla (Spain)  
E-mail: jpmarin@us.es

### RESUMEN

#### Aprovechamiento de las oleínas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel.

Se estudia un procedimiento para la obtención de Biodiesel a partir de las "Oleínas". Biodiesel es un producto capaz de sustituir al combustible Diesel ordinario que se obtiene del petróleo y que consiste en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos. Las oleínas son unos residuos que resultan del proceso de refinado de aceites vegetales para su uso alimentario y se componen de una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, con un contenido de estos últimos componentes superior al 50%. El mercado de oleínas es fluctuante, con lo que en ocasiones surge el problema de su eliminación. Como resultado del trabajo efectuado se define un proceso de obtención que consta de las siguientes etapas:

1. Esterificación de los ácidos libres de la Oleína con metanol, aplicando catálisis ácida, centrifugando el producto obtenido y separándolo de la fase metanol-ácido. En ésta etapa se obtiene un producto que contiene alrededor de un 70% de metil-esteres.
2. Transesterificación de los triglicéridos presentes en el producto esterificado con metanol, aplicando catálisis alcalina. El producto obtenido, previamente separado de la fase metanol-agua, contiene alrededor de un 90% de metil-esteres.
3. Purificación del producto resultante de las etapas 1 y 2, por rectificación a vacío. El producto destilado tiene un contenido en metil-esteres superior al 98%.

*PALABRAS-CLAVE: Aceites vegetales - Biodiesel - Esterificación - Metil-esteres de ácidos grasos - Oleínas - Transesterificación.*

### SUMMARY

#### Use of residual soapstock from the refining of edible vegetable oils to make biodiesel.

A procedure to obtain Biodiesel from "Oleínas" is studied. Biodiesel is a suitable product to replace diesel oil currently used to power the Diesel engines. It consists of a mixture of methyl esters of the fatty acids presents as triglycerides in vegetables oils (olive, sunflower, soya, rape oils). As a result of the refining of these oils for their use as food, a waste product is formed, the "oleínas" (acidulated soapstock). The oleínas consist of a mixture of triglycerides and free fatty acids, the latter amounting to 50% or more of the mixture and are subject to a fluctuating market, therefore it exist at times a problem for their disposal.

In our research work we have tried to obtain biodiesel from oleínas. The process resulting from our experimental work is as follows:

1. Sterification of the free fatty acids with methanol, by acid catalysis, centrifuging the reaction product and removal of the

acid-methanol phase. Drying of the latter. At this stage we have a product containing about 70% of methyl esters.

2. Transesterification of the triglycerides present in the sterified product with methanol by alkaline catalysis, washing the reaction product with a water methanol solution. Centrifuging and removal of the water-methanol phase. At this stage a biodiesel product is obtained containing about 90% of methyl esters.

3. Fractional vacuum distillation of the 90% biodiesel gives a final product with a methyl esters content higher than 98%.

*KEY-WORDS: Acidulated soapstock - Biodiesel - Fatty acid methyl esters - Oleínas - Vegetable oils.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Biodiesel es un producto capaz de sustituir, total o parcialmente, al combustible Diesel ordinario que se obtiene del petróleo. Su obtención se hace a partir de productos naturales y, por ello, renovables. Su composición mayoritaria es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos.

La fuente típica de ácidos grasos son los aceites vegetales (Oliva, Girasol, Soja, Colza,...), en los que se encuentran en forma de triglicéridos (TG) principalmente. El aceite de oliva, cuando es de poca calidad, y los aceites de girasol, soja, colza, obtenidos por extracción con disolventes, tienen que someterse al proceso de refinación antes de ser enviados al mercado. En el proceso de refinado de estos aceites de uso alimentario, se producen unos residuos, denominados "Oleínas", de muy escaso valor en los mercados y que están constituidos de una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos (palmítico, esteárico, oleico, linoleico) y de estos mismos ácidos en forma libre. El 50% de la mezcla, como mínimo, son ácidos grasos libres, el resto de los componentes consisten mayoritariamente en TG de éstos ácidos grasos.

El proceso de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales tiene lugar mediante dos procedimientos:

1. Esterificación de los ácidos grasos libres presentes en la oleína con metanol (MeOH).
2. Transesterificación de los TG presentes en la oleína, con MeOH.

El proceso de Esterificación se realiza con facilidad mediante catálisis ácida (Dimming, et al., 1999), mientras la Transesterificación por esa misma vía tiene lugar a una velocidad de reacción muy lenta (Canakci and van Gerpen, 1999), aunque puede aumentarse utilizando un catalizador ácido de la familia de los ácidos alquilsulfónicos.

La Transesterificación se realiza por catálisis alcalina con relativa rapidez, (Lang et al, 2001; Ma and Hanna, 1999) similar a la obtenida en la Esterificación ácida; en cambio, la modalidad de catálisis alcalina no es de aplicación al proceso de Transesterificación de materiales de elevado contenido en ácidos grasos libres, ya que tiene lugar la formación de jabones que anulan el efecto catalítico. Ejemplo típico de Transesterificación alcalina es el método CONNEMANN (Connemann, 1997; Connemann and Fischer, 1999), que utiliza como catalizador una solución de NaOH en MeOH, en condiciones suaves de presión y temperatura y con rendimientos finales en ME de 99%, solo si se emplea como materia prima aceites vegetales de muy baja acidez. En cambio, el proceso LUT-Jena (Gutsche, 1997) aplica la catálisis ácida a aceites usados procedentes de la industria hotelera y frituras, de elevado contenido en ácidos grasos libres y obtiene excelentes rendimientos en condiciones de trabajo similares.

Algunos autores (Hass et al., 2000) han aplicado la Esterificación por catálisis ácida directamente a las denominadas "Pastas de Oleína". Estas pastas, de donde se obtienen las Oleínas por acidulación, consisten en una mezcla de jabones sódicos de los ácidos grasos y de triglicéridos del aceite ocluido en los jabones; su contenido en agua es elevado. El procedimiento consta: (a) saponificación de los triglicéridos, con lejía de hidróxido sódico, (b) separación de los jabones de la solución acuosa y secado de los mismos, (c) acidulación de los jabones y esterificación de los ácidos grasos resultantes. Se utiliza una relación molar de metanol a ácidos grasos muy elevada (30:1), obteniéndose un grado de esterificación asimismo elevado (en torno al 99 %), en un tiempo de reacción corto (1 h) y a temperatura suave (35 °C).

Se ha descrito procedimientos de Transesterificación a presión, con objeto de reducir el tiempo de reacción. A una presión de alrededor de 2 Kg/cm<sup>2</sup> se consigue Transesterificación completa en 10 minutos, aplicando catálisis alcalina (Noureddini et al., 1998). Empleando un catalizador no alcalino (mezcla de acetatos de calcio y de bario), el tiempo de transesterificación es más elevado, aún operando a presiones de 40 Kg/cm<sup>2</sup> (US Patent, 1996).

El objetivo de éste trabajo consiste en la formación de ésteres metílicos (ME) a partir de los componentes de la Oleína y obtener un producto que pueda ser utilizado como combustible. Como resultado del trabajo realizado, se define un proceso para la obtención de biodiesel a partir de oleína.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Muestras

- Aceite de Girasol. Calidad alimentaria. 1,5 % de Acidez expresada como Oleico. Compuesto prácticamente en su totalidad por triglicéridos de los ácidos grasos Oleico (AO), Linoleico (AL), Palmítico (AP) y Esteárico (AE) en la proporción aproximada de 27-57-9 y 5% respectivamente.
- Oleína. Contiene 56% de ácidos grasos libres (AO, AL, AP y AE esencialmente) expresados como AO. El resto de los componentes son mayoritariamente triglicéridos de los ácidos grasos reseñados y una proporción muy pequeña de mono y diglicéridos y otras sustancias.
- Ácido Linoleico técnico Fluka. Contiene aproximadamente 55% AL y 35% AO, con un contenido en ácidos grasos libres totales de 98% expresados an AO

### 2.2. Aparato

- Se ha utilizado un reactor cilíndrico, de vidrio borosilicato, fondo redondo, de capacidad 2 litros y con tapa de tres bocas esmeriladas, una central con cierre para agitación y dos laterales para carga y termopar.

### 2.3. Procedimiento

- Esterificación: En el reactor, con agitación, se mezcla la Oleína con metanol (6 - 7 moles de MeOH/mol por AO libre de la oleína) en el que se ha disuelto ácido sulfúrico (5% en peso de la oleína inicial). Se mantiene en agitación durante 2 horas, a 60°C. El producto esterificado se centrifuga, separándose la fase metanólica-sulfúrica.

#### – Transesterificación:

*Aceite de girasol refinado:* Se le añade 6-7 moles de MeOH / mol de TG en el aceite, en el que se han disuelto un 1,0 % NaOH respecto al peso de aceite. Se mantiene en agitación a 60°C, durante dos horas. Se centrifuga y se separa la fase MeOH – NaOH - GLICERINA de la fase oleosa transesterificada (fase ME).

*Oleína esterificada:* se trata con 6 – 20 moles de MeOH por mol de TG, en el que se disuelve NaOH en la misma proporción que la empleada para el aceite de girasol. Se agita a 60°C durante 1-2 horas. Sin sacar del reactor, se lava el producto de reacción con una solución de MeOH – H<sub>2</sub>O al 50%. Se centrifuga y separa la fase MeOH - H<sub>2</sub>O – NaOH - GLIC de la fase oleínica transesterificada (fase ME). Alternativamente, la transesterificación de la oleína esterificada se realiza después de someter la fase ME –TG

a un proceso de neutralización de los ácidos grasos libres que contiene.

- Neutralización de la oleína esterificada: Se trata 400 g de la oleína esterificada con 50 g de solución acuosa de NaOH al 4%, durante 30 minutos, en frío. En el mismo reactor, se lava el producto neutralizado con una mezcla de 100 g de MeOH y 50 g de H<sub>2</sub>O, agitando durante 30 minutos en frío. Se centrifuga, se separa la fase MeOH - H<sub>2</sub>O (que contiene los jabones formados en la neutralización) y se seca la fase oleínica esterificada y neutralizada.
- Saponificación - Acidulación: 178 g de oleína (0,6 moles de AO libre + combinado), o bien, 178 g de aceite de girasol refinado (0,6 moles de AO combinado) se saponifican con 150 g de solución acuosa de NaOH al 50 % (0,75 moles de NaOH), a 80°C, durante tiempos variables, en el reactor de 2 litros. A continuación se adiciona 130 ml de solución de ácido sulfúrico al 30 % (0,4 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se agita, a 80 °C, durante tiempos variables. Se sedimenta en embudo de decantación y se separa la fase H<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Finalmente se seca en el rotavapor la fase oleosa.
- Esterificación - Transesterificación - Acidulación/Esterificación: La oleína se esterifica, a continuación se transesterifica la fase ME-TG resultante de la etapa anterior, sin neutralizar; se acidula el producto de la transesterificación, con la solución MeOH - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultante de la etapa inicial de Esterificación, esterificándose nuevamente a 60°C durante 1 h. Se centrifuga el producto de reacción: se separan una fase MeOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-GLIC, un precipitado sólido de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la fase ME final.
- Rectificación: La purificación de los productos procedentes de Esterificación y / o Transesterificación se realiza mediante destilación - rectificación. El producto a rectificar se introduce en matraz redondo de 2 bocas de 1 litro; en una de las bocas se adapta un termopar de hasta 350 °C, mientras que la otra se conecta a la columna de rectificación, a la que se acopla en el extremo superior una cabeza de reflujo y el refrigerante para la condensación de vapores; la cabeza de reflujo va provista de una llave de salida conectada al frasco colector de destilado. El vacío se aplica a través de un manifold al extremo superior del refrigerante, al frasco colector de destilado y al vacuómetro. Se opera a un vacío de 20 - 30 mbares y a temperatura de 200 -220 °C en la cabeza de reflujo.

#### 2.4. Métodos analíticos

- El contenido en ácidos grasos libres se determina por valoración con solución de potasa

etanólica, usando como indicador fenolftaleína, según la Norma UNE 55011; su concentración se expresa como ácido oleico ( %AO ). La determinación de los ésteres metílicos de los ácidos linoléico y oleico tiene lugar mediante cromatografía de gases. Las muestras a analizar se diluyen en tolueno, previa adición de Tricosano como patrón interno. La curva de calibrado se realiza empleando patrones de Linoleato y Oleato de Metilo, disueltos en tolueno y con adición de Tricosano como patrón interno. Linoleato y Oleato de Metilo se integran conjuntamente en el mismo pico del cromatograma, dado que sus respectivos tiempos de retención son coincidentes. Se utiliza un cromatógrafo de gases Hewlett - Packard modelo 5710 A, provisto de una columna de acero inoxidable de 56 cm de longitud y 0,25 cm de diámetro, con soporte de GAS-CHROM Q , 100 -200 # , impregnado con 3% de sílica OV 1 y detector FID ; temperaturas del detector y puerta de inyección, 250°C ; programa de temperaturas del horno , 120 - 240°C, a 8°C / min ; gas portador, nitrógeno.

- La determinación de la proporción relativa de la totalidad de los ésteres metílicos presentes en las muestras se realiza por Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas, utilizando un aparato Micromass modelo Auto - Spec Q. Las muestras se analizan diluyendo en tolueno, sin adición de Tricosano. En el cromatograma se obtiene la distribución de los ésteres metílicos presentes, referidos al Linoleato de Metilo (el más abundante), según el ejemplo siguiente: Linoleato de Metilo = 100; Oleato = 44; Palmitato = 18; Estearato = 8; Otros (ésteres de los ácidos C14, C15, C17, C20, C22, C23, C24 ) = 4.

De los datos que se obtienen en ambos cromatogramas se calcula el contenido de Esteres Metílicos totales ( ME ) en la muestra, como se describe en el ejemplo siguiente

$$\% ( \text{LMe} + \text{OMe} ) \text{ en la muestra} = 80$$

$$\% ( \text{PMe} + \text{EMe} + \text{otros ésteres} ) = 80 \times 30 : 144 = 16,7$$

$$\% \text{ ME ( ésteres metílicos totales )} = 80 + 16,7 = 96,7$$

### 3. RESULTADOS

El proceso al que se ha sometido la Oleína consta una serie de sucesivas etapas de esterificación y transesterificación, según el esquema siguiente:

- Esterificación por catálisis ácida de los ácidos grasos libres de la oleína con solución de MeOH - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se producen los ésteres metílicos de los ácidos grasos y agua. Centrifugación de los productos de reacción, con

separación de la fase MeOH – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la fase ME – TG; esta última contiene todavía ácidos grasos libres residuales.

- Transesterificación de los TG de la fase ME - TG procedente de la segunda etapa por catálisis alcalina, con solución MeOH – NaOH. Se forman los ésteres metílicos de los ácidos grasos combinados y glicerina (GLIC). Los ácidos grasos libres residuales forman jabones sódicos, y por tanto no se esterifican.
- Acidulación – Esterificación del producto de reacción de la tercera etapa con la solución MeOH – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultante de la segunda etapa; se liberan los ácidos grasos combinados de los jabones y se esterifican. Centrifugación del producto de la reacción anterior, se separa la fase MeOH -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la fase ME.
- Purificación de la fase ME centrifugada por rectificación a vacío.

### 1. Ensayos de Esterificación

Se realizaron los siguientes ensayos:

- Esterificación de Acido Linoleico técnico “puro”, o sea, sin mezcla con aceite de girasol : ensayo P1, sin adición de catalizador ácido y ensayo P2, con adición de catalizador ácido. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; relación molar MeOH/AL 6,7; tiempo de esterificación 2 horas.
  - Esterificación de una muestra sintética preparada por mezcla de Acido Linoleico técnico y Aceite de Girasol al 50% en peso (mezcla AO – TG): ensayo P3. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; relación molar MeOH/AL 6,1; Tiempo de esterificación 2 horas; se utilizó como catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5,5% sobre la mezcla girasol-ácido linoleico.
- Los ensayos P1, P2 y P3 son preliminares, destinados a examinar por separado la reac-

Tabla I  
Esterificación del ácido linoleico

Ensayo	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> adicionado	Acido inicial (%AO)	Fase ME final (%AO)	Fase ME final (%ME)
P1	-	98	93	-
P2	5	98	2,3	98

Condiciones: Temperatura 60 °C; relación molar MeOH/AO libre 6,7; Tiempo de esterificación 2 horas

Tabla II  
Esterificación de la mezcla al 50% de girasol-ácido linoleico. Catálisis ácida

Ensayo	Mezcla inicial (%AO)	Fase ME final (%AO)	Fase ME final (%ME)
P3	50	0,67	55

Condiciones: Temperatura 60 °C ; relación molar MeOH/AO libre 6,1; Tiempo de esterificación 2 horas; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,5% sobre la mezcla girasol-ácido linoleico

Tabla III  
Esterificación de oleina. Catálisis ácida

Ensayo	Tiempo de esterificación (h)	Oleina inicial (%AO)	Fase ME final (%AO)	Fase ME final (%ME)
E3	1	56	5,1	-
E4	1,5	56	4,7	-
E1	2	56	4,1	-
E5	2,5	56	3,2	-
E2	3,5	56	3,2	-
Mezcla E 1-5	-	56	4,1	56

Condiciones: Temperatura 60 °C; relación molar MeOH/AL 6,4; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 % sobre la oleina

ción de Esterificación de los ácidos grasos libres, sin mezcla de triglicéridos o con mezcla de ellos.

- Esterificación de Oleína (asimismo mezcla AO – TG): E3, E4, E1, E5, E2. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; relación molar MeOH/AL 6,4; catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5 % sobre la oleína.

Los resultados obtenidos se detallan en las tablas I, II y III

## 2. Ensayos de Transesterificación

- Transesterificación de Aceite de Girasol. Catálisis ácida: T3 y T4. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 2,5% sobre el aceite como catalizador; tiempos de reacción entre 1 y 12 horas.
- Transesterificación de Aceite de Girasol. Catálisis alcalina: T5 y T1. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; NaOH al 1,1 % sobre el aceite como catalizador; tiempos de reacción de 1-2 horas.

- Transesterificación de Oleína Esterificada, neutralizada y seca: T6 y T7. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; NaOH al 1,1 % sobre la oleína esterificada como catalizador; tiempos de reacción de 1-2 horas.

Los resultados de estos ensayos se consignan en las tablas IV, V y VI.

## 3. Ensayos de Saponificación – Acidulación – Esterificación

- Los resultados de los ensayos (SA1, SA2, SA3 y SA4) de Saponificación – Acidulación se detallan en la tabla VII. Se trabajó en los ensayos de saponificación con girasol y oleína a temperatura de 80°C, con una relación molar NaOH/AO libres entre 1 y 1,5 y con tiempos de reacción de 2,3 y 6 horas; para los ensayos de acidulación se emplearon relaciones molares H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/mol jabón de 1, 0,8 y 0,6; temperatura 80°C y tiempos de reacción entre 0,5 y 1 hora.
- Los resultados correspondientes al proceso de Esterificación de las muestras saponificadas-aciduladas (SAE) se consignan en la tabla VIII.

Tabla IV  
Transesterificación de aceite de girasol. Catálisis ácida

Ensayo	Relación molar MeOH/TG	Tiempo de transesterificación (h)	Fase ME final (%ME)
T3	19,5	1	4,2
		2	7,9
		3	10
		6	23
		9	50
		12	60
T4	6,25	3	14,3
		6	43
		11	58

Condiciones: Temperatura 60°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5% sobre el aceite

Tabla V  
Transesterificación de aceite de girasol. Catálisis alcalina

Ensayo	Relación molar MeOH/TG	Tiempo de transesterificación (h)	Fase ME final (%ME)
T5	7,76	1	96
		2	97
T1	18,9	1	83

Condiciones: Temperatura 60°C; NaOH 1,1 % sobre el aceite

Tabla VI  
Transesterificación de oleina esterificada y neutralizada. Catálisis alcalina

Ensayo	Relación molar MeOH/TG	Tiempo de transesterificación (h)	Oleina esterificada inicial (%ME)	Fase ME final (%ME)
T6	23,2	1	73	82
		2		84
T7	15,6	1	72	83
		2		90

Condiciones: Temperatura 60°C; NaOH 1,1 % sobre la oleina esterificada

Tabla VII  
Saponificación-acidulación de aceite de girasol y de oleina

Ensayo	Material	saponificación			acidulación			Producto (%AO)
		Mol NaOH/mol AO (libre + combinado)	Tiempo (h)	T <sup>a</sup> (°C)	Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /mol jabón	Tiempo (h)	T <sup>a</sup> (°C)	
SA1	Girasol	1,0	2	80	1	1	80	86
SA2	Oleina	1,5	3	80	1	0,5	80	89
SA3	Oleina	1,0	6	80	0,6	0,5	80	90
SA4	Oleina	1,5	6	80	0,8	1	80	92

Tabla VIII  
Esterificación de oleina saponificada-acidulada. Catálisis ácida

Ensayo	material	%AO inicial	Tiempo de esterificación (h)	Producto esterificado	
				%AO	%ME
SAE	Oleina saponificada acidulada	91	2	3,12	86

Condiciones: Temperatura 60°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% sobre oleina saponificada-acidulada

Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% sobre oleina saponificada-acidulada como catalizador y tiempos de reacción de 2 horas.

Esterificación, 1,5 horas en la Transesterificación y 1 hora en Acidulación/Esterificación; se utiliza como catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% sobre el material que se procesa.

#### 4. Ensayos de Esterificación – Transesterificación – Acidulación / Esterificación

- Los resultados de estos ensayos (E-T-A/E) se consignan en la tabla IX. Condiciones de trabajo: Temperatura 60°C; tiempos: 2 horas en la

#### 5. Ensayos de Rectificación a vacío

- Los resultados de la rectificación a vacío realizados sobre la oleina esterificada y transesterificada y el girasol transesterificado (R1, R2 y R3) se detallan en la tabla X. Condiciones de trabajo: Vacíos de 10 y 30 \*10<sup>-3</sup> atm y temperaturas de 200-220 °C en la cabeza de reflujo.

Tabla IX  
Esterificación-Transesterificación-Acidulación/Esterificación de oleína. Catálisis ácida

Ensayo	Oleína (%AO)	Esterificación Fase ME-TG		Transesterificación Fase ME-Jabones (%ME)	Acidul/Esterif Fase ME (%ME)
		%AO	%ME		
E/T/AE	56	4,6	55	75	81

Condiciones: Temperatura 60°C; tiempos: 2 horas (Esterif.), 1,5 horas (Transesterf.), 1 hora (Acid/Esterif.)

Tabla X  
Rectificación a vacío de los productos de esterificación y transesterificación

Ensayo	Material	%ME	Vacío m-bar	Cabeza reflujo T °C	Producto %ME
R1	Oleína E-T	90	30	218	>98
R2	Girasol Trans	87	10	202	>98
R3	Girasol Trans	88	30	222	>98

#### 4. DISCUSIÓN

Las condiciones de operación utilizadas en los ensayos: temperatura 60°C, tiempo de reacción entre 1 y 3,5 horas y la proporción de reactantes, se eligieron las encontradas en la bibliografía como las más idóneas para su aplicación a un proceso industrial.

Puesto que la Oleína consiste en una mezcla de ácidos grasos libres y de triglicéridos, se realizaron unos ensayos previos de esterificación de Acido Linoleico técnico (mezcla de ácidos grasos libres) sin la presencia de triglicéridos (tabla I), así como en presencia de estos últimos (Aceite de Girasol, tabla II).

Los ensayos de Esterificación de Acido Linoleico técnico, ensayo P1 de la tabla I, revelan la necesidad de introducir un catalizador de carácter ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en el medio de reacción, para que la transesterificación transcurra con una velocidad aceptable (ensayo P2); se aprecia asimismo que aún aplicando catálisis ácida, la esterificación no es completa. La fase esterificada (fase ME-TG) presenta un contenido residual de ácidos grasos libres no esterificados en torno al 4%.

Los resultados del ensayo P3, realizado con una mezcla al 50% de Acido Linoleico técnico y Aceite de Girasol, revelan que la esterificación de los ácidos grasos libres transcurre, así mismo, con facilidad en presencia de triglicéridos; se aprecia también que la esterificación sigue siendo incompleta y que tiene lugar, si bien en proporción pequeña, alguna transesterificación de los triglicéridos presentes.

Una vez realizados estos ensayos previos se procedió a la Esterificación de la Oleína por catálisis ácida (tabla III). Los resultados muestran que el grado de esterificación de los ácidos grasos libres es inferior al que se obtiene para la mezcla AL -GIRASOL,

tabla II. Dado que el contenido en ME del producto de la esterificación es prácticamente el mismo en ambos casos, se deduce que en el caso de la Oleína se produce alguna transesterificación de los triglicéridos. Por otra parte, el hecho de que el contenido en ácidos grasos libres residuales de la oleína esterificada sea apreciablemente elevado, debe ser tenido en cuenta para la posterior etapa de transesterificación de la misma.

Los ensayos de Transesterificación del Aceite de Girasol (98-99% TG) por catálisis ácida revelan que el proceso transcurre con una velocidad de reacción excesivamente lenta (tabla IV), frente a la rapidez de reacción que se consigue aplicando catálisis alcalina (tabla V); confirman por otra parte la transesterificación parcial de TG observada en los ensayos E1 a E5 y P3 de esterificación, reseñados en las tablas II y III. El aumento de la proporción MeOH/TG no produce ventaja alguna en la transesterificación, más aún, actúa desfavorablemente (tablas IV y V).

La transesterificación de la Oleína Esterificada, sin la neutralización de los ácidos grasos libres residuales que contiene, da lugar a un producto de reacción en el que no tiene lugar separación de la fase MeOH - NaOH de la fase ME, dado que se forma una fase única debido al carácter emulsionante de los jabones sódicos producidos por los referidos ácidos grasos libres. Esta dificultad se soslaya neutralizando los referidos ácidos libres antes de proceder a la transesterificación y eliminando los jabones sódicos que se forman por lavado; como ventaja adicional de este tratamiento, la riqueza en ME del producto neutralizado aumenta desde el 56% (tabla III) a 72-73 % (tabla VI).

La transesterificación de la Oleína Esterificada neutralizada procede con facilidad, según se refleja en la tabla VI.



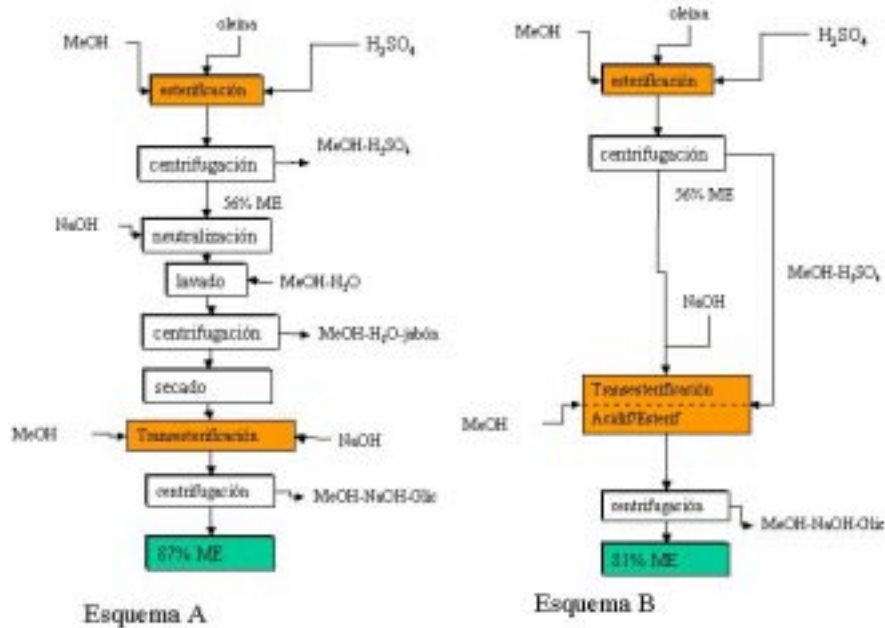


Figura 1 Comparación de los esquemas de proceso. A) con neutralización de la oleína esterificada. B) sin neutralización.

El proceso combinado de Saponificación – Acidulación – Esterificación, aplicado tanto al Aceite de Girasol como a la Oleína, transcurre también con facilidad en sus sucesivas etapas, como se aprecia en las tablas VII (Saponificación – Acidulación) y VIII (Esterificación). Se obtiene un producto final con una riqueza en ME cercana al 90%.

Por último, la Transesterificación de la Oleína Esterificada sin neutralizar, seguida de la Acidulación/Esterificación del producto esterificado, da lugar a un producto final con un contenido en ME inferior (tabla IX) al que se obtiene a partir de la Oleína Esterificada neutralizada (tabla VI). Sin embargo la simplificación del proceso completo de tratamiento puede justificar la adopción de este último esquema, teniendo en cuenta que en ambos casos los productos obtenidos deberán ser purificados en una etapa final de rectificación a vacío. En la Figura 1 se puede observar la simplificación del proceso cuando se emplea la Oleína Esterificada sin neutralizar.

**5. CONCLUSIONES**

Como resultado del trabajo realizado para la obtención de Biodiesel a partir de Oleína, se define un proceso que consta de 3 etapas sucesivas : Esterificación de Oleína, Transesterificación del esterificado y Purificación del producto por rectificación a vacío. El producto que se obtiene, en las condiciones de operación descritas, tiene una riqueza en ésteres metílicos superior a 98%. Con posterioridad a la elab-

boración de esta publicación, se trabaja en la optimización de las condiciones de operación utilizadas.

**BIBLIOGRAFIA**

Canakci, M. And van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis *Trans. ASAE*, **42** (5), 1203-1210.  
 Connemann, J. (1997). Modern production of diesel fuels based on vegetable oils. TAE-meeting "Biofuels", May 12, Ostfildern, Germany.  
 Conneman, J. and Fischer, J. (1999). Biodiesel processing technologies and future market development. TAE-meeting, may 17, Ostfildern/Stuttgart, Germany.  
 Dimming, T.; Haupt, J. and Radig, W. (1999). Biodiesel aus Pflanzenoelen und nativen Recycling Producten. *Freiberg Foschungsh*, **A852**, 34-60.  
 Gutsche, B. (1997). Technologie der Methylesterherstellung-Anwendung für die Biodiesel produktion. *Fett/Lipid*, **99** (12), 418-427.  
 Hass, M.; Blomer, S. and Scott, K. (2000). Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock. *JAOCS*, **11** (4), 373-379.  
 Lang, X. et al. (2001). Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technol.*, **80** (1), 53-62.  
 Nouredini, H.; Harkey, D. and Medikonduru, V. (1998). A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. *JAOCS*, **75** (2), 1775-1783.  
 US Patent 5.525.126, June, 11, 1996.

Recibido: Febrero 2002  
 Aceptado: Noviembre 2002