

UTILIZACIÓN DE HIDROTALCITAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

M.R. Hernández, N. Guilló, F. Valdés, J.A. Reyes-Labarta*

Dpto. Ingeniería Química. Universidad de Alicante, Apdo. 99, Alicante 03080

* Tel + (34) 965 90 3867 E-mail: ja.reyes@ua.es

Área temática: Química para un Mundo Contemporáneo (Catálisis heterogénea)

El actual sistema energético mundial no es sostenible a largo plazo debido a los impactos ambientales que genera, las dependencias geopolíticas y la inequidad en su distribución. En este contexto se hace necesario investigar mecanismos que permitan obtener fuentes alternativas de energía, que sean de bajo costo y que reduzcan los impactos ambientales negativos de su generación y utilización. El uso sostenible de la biomasa puede contribuir decididamente a avanzar en este sentido.

De una forma más concreta, es necesario remarcar que cada día es más necesario abordar la necesidad social y medioambiental de la utilización de energías renovables especialmente en lo relacionado a biocombustibles para su utilización en el sector del transporte. Ya en 1895 Rudolph Diesel demostró la posibilidad de emplear aceites vegetales como combustibles. En este sentido el Biodiesel [1-2] aparece como uno de los principales candidatos por poder ser un sustituto completo del gasoil utilizado en los motores diesel actuales. Este hecho se refleja en que la producción de biocarburantes tales como el biodiesel y el bioetanol ha experimentado un aumento considerable duplicándose cada año desde el 2004.

Aunque existen directrices europeas que regulan la introducción gradual de los biocombustibles y biocarburantes para los años 2010 y 2020, respectivamente, todavía hay aspectos que requieren la continua investigación, no sólo para mejorar rendimientos, sino también para reducir algunas de las dificultades existentes. En este sentido, los catalizadores heterogéneos [3-10] están tomando un cierto protagonismo ya que por un lado, facilitan la recuperación (por simple filtrado) del propio catalizador, sólido en este caso, reduciendo así los problemas de contaminación tanto del biodiesel como de los subproductos obtenidos. De forma adicional los catalizadores heterogéneos también permiten reducir los problemas de formación de jabones, así como la cantidad tan importante de agua necesaria para lavar el biodiesel producido, reduciendo por tanto el consumo de este recurso natural tan preciado, y evitando también el vertido de un agua contaminada que posteriormente tendría que ser tratada y que adicionalmente contaminan y salinizan los lodos de depuradora que generan (reduciendo la viabilidad de los mismos para su uso como abonos naturales).

El presente trabajo está orientado específicamente, dentro del uso de la biomasa como fuente de energía, al estudio de la producción de un biocarburante denominado biodiesel, a partir de la transesterificación de aceite vegetal y de aceite proveniente de fritura con una alto índice de acidez (superior al 1 % máximo establecido para una generación óptima de este biocarburante). En este caso, el aceite de fritura no ha sido sometido a ningún proceso previo para eliminar el problema añadido de su acidez elevada o su contenido de agua, hecho que simplifica sustancialmente el proceso utilizando este tipo de materias primas.

El catalizador heterogéneo utilizado en este estudio son las hidrotalcitas, tanto en estado puro como modificadas posteriormente para aumentar su basicidad y reactividad.

El objetivo principal es realizar un análisis de las principales variables del proceso que permitan mejorar su conocimiento y realizar así el diseño óptimo del mismo y sus equipos relacionados. Dentro de las variables más relevantes tenemos:

- Temperatura y tiempo de reacción
- Velocidad de agitación
- Tipología, pretratamiento y concentración inicial de catalizador heterogéneo
- Relación molar alcohol/materia prima
- % Modificación (introducción de sodio en la estructura) de la hidrotalcita

En este punto es necesario resaltar que en todos los casos, la reacción se ha llevado a cabo a una temperatura igual a la temperatura utilizada cuando la transesterificación se produce en condiciones de catálisis homogénea (60-65 °C).

En relación a la instrumentación y equipamiento utilizado, destacar que la cantidad de esteres metílicos presente en la mezcla de reacción obtenida se analiza por cromatografía de gases con detector de masas, mientras que todas las hidrotalcitas utilizadas en este estudio se han caracterizado mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, isoterms de absorción, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la basicidad de las mismas [11-13]. Adicionalmente el TGA también se ha utilizado para hacer un seguimiento cualitativo de los rendimientos de los diferentes ensayos realizados.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que la hidrotalcita sin modificar no presenta una basicidad adecuada para que la generación de biodiesel se lleve a cabo. Empleando un co-disolvente (tetrahidrofurano) es posible elevar la reactividad de la misma, aunque el rendimiento de esteres metílicos máximo alcanzado continúa siendo muy bajo, un 17 % en las condiciones más extremas evaluadas.

Por otro lado, indicar que existen trabajos en los cuales se emplean diversos metales para modificar ciertos tipos de catalizadores tales como zeolitas, alúmina, etc. con intención de elevar su reactividad en el proceso de fabricación de biodiesel [11,13-16]. En este sentido, y con objeto de conseguir el mismo efecto, utilizando las hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos, se han preparado hidrotalcitas modificadas con sodio. En este caso se observa un aumento muy importante de la reactividad, tanto empleando aceite comercial como en el caso de utilizar aceite utilizado en un proceso de fritura.

En las siguientes figuras se muestran globalmente, a modo comparativo, los principales resultados obtenidos utilizando las dos materias primas evaluadas en este estudio para la generación de biodiesel:

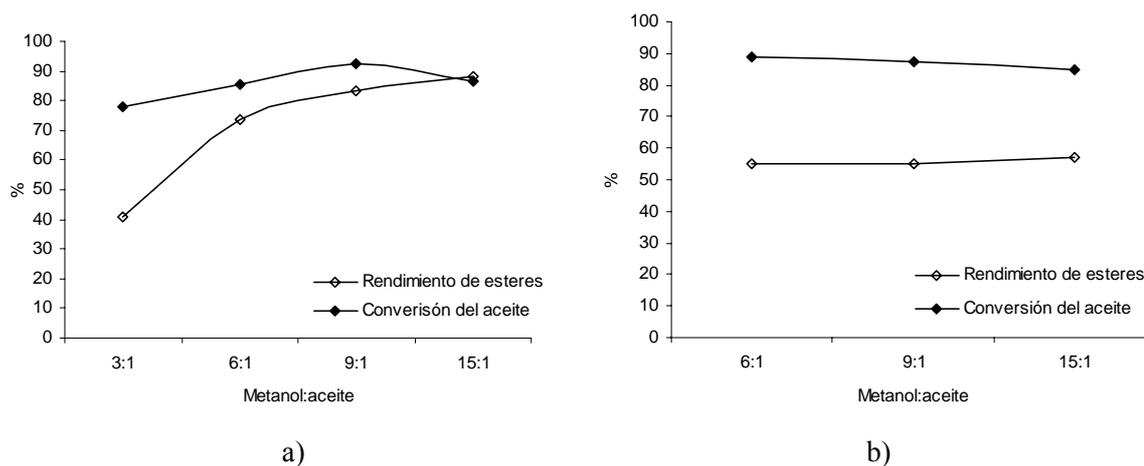


Figura 1. Influencia de la relación metanol:aceite en el proceso de transesterificación; a) aceite comercial de girasol, b) aceite de girasol de fritura; 7% de catalizador, 5% Na, 8 h, 740 rpm; (rendimiento de esteres = g esteres/g fase superior; conversión del aceite = g fase superior/g aceite)

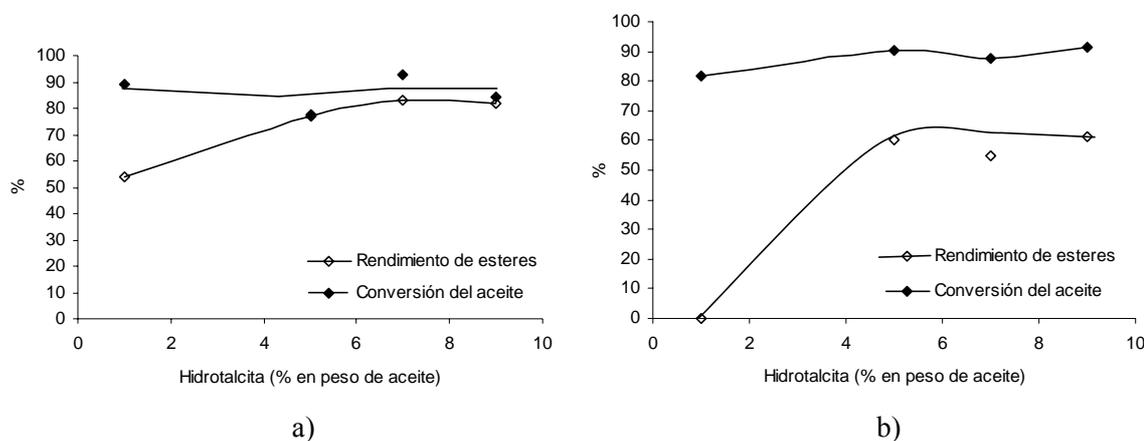


Figura 2. Influencia de la cantidad de catalizador en el rendimiento de la reacción; a) aceite comercial de girasol, b) aceite de girasol de fritura; 9:1 metanol:aceite, 5% Na, 8 h, 740 rpm; (rendimiento de esteres = g esteres/g fase superior; conversión del aceite = g fase superior/g aceite)

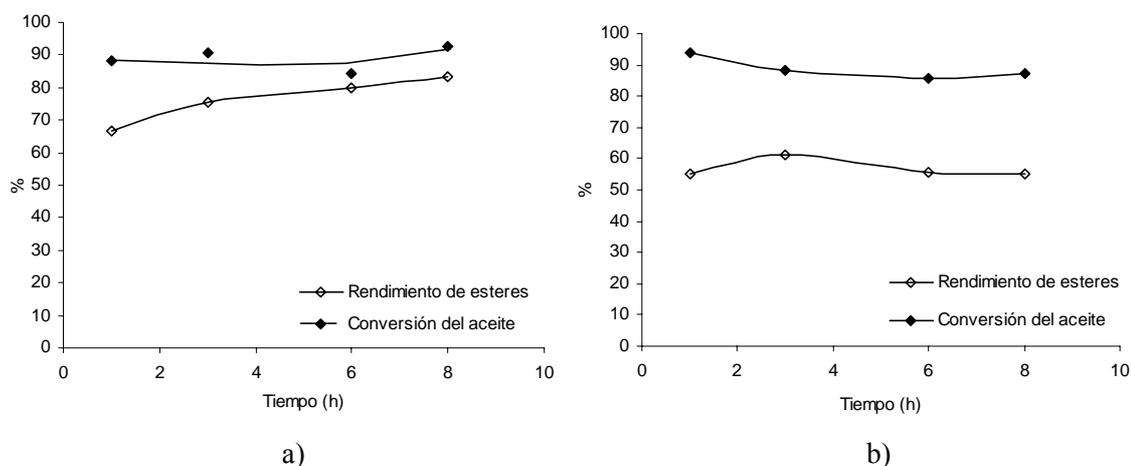


Figura 3. Influencia del tiempo de reacción en la cantidad de biodiesel obtenido; a) aceite comercial de girasol, b) aceite de girasol de fritura; 9:1 metanol:aceite, 7% catalizador, 5% Na, 740 rpm; (rendimiento de esteres = g esteres/g fase superior; conversión del aceite = g fase superior/g aceite)

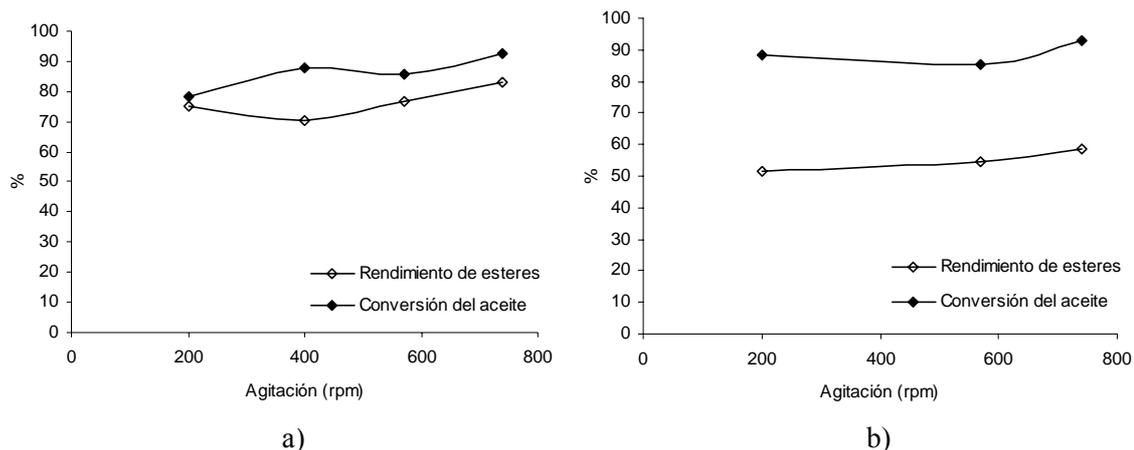


Figura 4. Influencia de la velocidad de agitación en el proceso; a) aceite comercial de girasol, b) aceite de girasol de fritura; 9:1 metanol:aceite, 7% catalizador, 5 % Na, 8 h; (rendimiento de esteres = g esteres/g fase superior; conversión del aceite = g fase superior/g aceite)

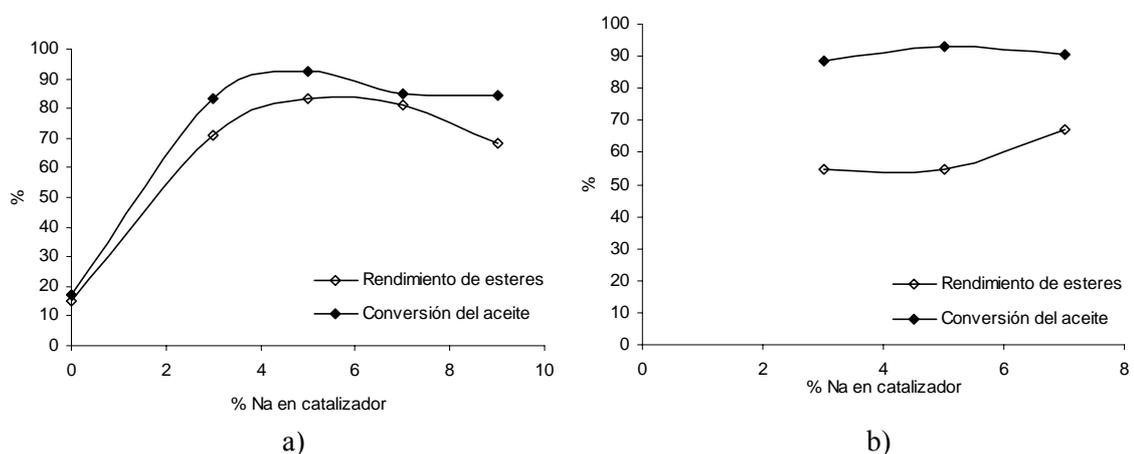


Figura 5. Influencia de la cantidad de sodio introducido en la hidrotalcita sobre el rendimiento obtenido; a) aceite comercial de girasol, b) aceite de girasol de fritura; 9:1 metanol:aceite, 7% catalizador, 8 h, 740 rpm (rendimiento de esteres = g esteres/g fase superior; conversión del aceite = g fase superior/g aceite)

Como puede observarse el comportamiento del catalizador sobre el proceso de transesterificación presenta tendencias muy similares en el caso de utilizar aceite de girasol comercial o aceite de fritura como materia prima.

En el caso de utilizar el aceite comercial, los rendimientos alcanzados son siempre en torno a un 10 % mayores que en el caso de emplear aceite previamente usado, mientras que la conversión alcanzada empleando los dos tipos de materias primas presentan valores más similares.

Llevando a cabo la transesterificación de aceite de girasol comercial utilizando la hidrotalcita modificada con sodio como catalizador, es posible alcanzar un rendimiento de esteres metílicos del 89 %, valor superior al mostrado en la bibliografía empleando potasio como metal de impregnación de este catalizador (86.6%), llevando a cabo la reacción a una temperatura bastante superior a la utilizada en este trabajo (100 °C) y con una relación metanol:aceite elevada (30:1) [16]; o bien utilizando la hidrotalcita sin modificar (en torno al 60-65 %) [7, 17].

En el caso de utilizar el aceite de fritura como materia prima para la generación de biodiesel, el máximo rendimiento de esteres metílicos es 67 %, valor que demuestra la efectividad del catalizador evaluado en este trabajo si se considera que el aceite de fritura únicamente ha sido filtrado y no se ha sometido a ningún tipo de tratamiento ácido previo a la reacción de transesterificación.

En resumen, se puede afirmar que la impregnación de las hidrotalcitas con sodio eleva la reactividad de este tipo de catalizadores, resultando adecuados para llevar a cabo la transesterificación incluso de aceites con una elevada acidez en condiciones muy similares a las empleadas en una catálisis homogénea (60 °C, relación metanol: aceite 9:1).

Agradecimientos: Los autores agradecen el soporte financiero del Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad de Alicante (proyecto GRE 07-8P).

Bibliografía

- [1]. M. Mittelbach, *Bioresource Technology* 56, 7-11, 1996.
- [2]. M. Canakci, J. Van Gerpen, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 44(6),1429-1436, 2001.
- [3]. D.M. Chapman, A.L. Roe, *Zeolites*, 10, 730-737, 1990.
- [4]. R.C. Haushalter, L.A. Mundi, *Chemical of Materials*, 4, 31-48 (1992).
- [5]. J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61-66, 2006.
- [6]. S. Gryglewicz, *Bioresource Technology*, 70, 249-253, 1999.
- [7]. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74, 2006.
- [8]. H.J. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee, *Catalysis Today*, 93-95, 315-320, 2004.
- [9]. M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45(9), 3009-3014, 2006.
- [10]. L. Bournay, D. Casanave. B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Catalysis Today*, 106, 190-192, 2005.
- [11]. J. L. Shumaker, C. Crofcheck, A. A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Jin, M. Crocker, T. J. Toops, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 120-130, 2008.
- [12]. J. Salmones, B. Zeifert, M.H. Garduño, J. Contreras-larios, D.R. Acosta, A.R. Serrano, L.A. Garcia, *Catalysis Today*, 133-135, 886-890, 2008.
- [13]. M. J. Ramos, A. Casas, L. Rodríguez, R. Romero, A. Pérez, *Applied Catalysis A: General*, 346, 79-85, 2008.
- [14]. G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, *Applied Catalysis A: General*, 257, 312-223, 2004.
- [15]. Q. Shu, B. Yang, H. Yuan, S. Qing, G. Zhu, *Catalysis Communications*, 8, 2159-2156, 2007.
- [16]. W. Trakarnpruk, S. Porntangjitlikit, *Renewable Energy*, 33, 1558-1563, 2008.
- [17]. K. G. Georgogianni, A. P. Katsoulidis, P. J. Pomonis, M. G. Kontomina, *Fuel Processing Technology*, 30, 671-676, 2009.