

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL PRODUCIDO DE ACEITE RESIDUAL

A. Torres Aldaco^{1,2}, R. Lugo Leyte¹, H.D. Lugo Mendéz¹, J. C. Paredes Ramírez¹, J. Cervantes Ruiz².
¹Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa,
Av. San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, Iztapalapa C.P. 09340, México D. F., México
²División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av.
Tecnológico s/n C.P. 55210 Col. Valle de Anahuac, Ecatepec de Morelos Estado de México.
ata@xanum.uam.mx

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

Actualmente se requiere de alternativas para el manejo de aceites y grasas residuales, del sector doméstico y restaurantero, que constituyen una fuente importante de contaminación de aguas y suelos. Se propone producir biodiesel de aceites residuales vegetales por catálisis homogénea, empleando para la reacción de transesterificación aceite vegetal residual e implementando un proceso de purificación para el aceite. La reacción se estudió: en el rango de temperatura de 40-55°C, relación molar de 6:1 metanol-aceite. La conversiones máximas obtenidas fueron del orden de 92%, con una selectividad de 47.60%. Se midieron los parámetros característicos de los aceites en muestras con filtrado y sin filtrar. El biodiesel y el diesel Pemex se así como las mezclas B10, B20, B30 y B40. Se encontraron variaciones del 75% en el contenido de humedad, 40% en el número de acidez, 12% en el índice de saponificación.

Palabras clave: Biodiesel, aceite residual, caracterización, calidad de biodiesel.

Abstract

Currently it requires alternatives for handling residual oils and greases, domestic and restaurant sector, which constitute an important source of pollution of water and soil. It aims to produce biodiesel plant residual oils by homogeneous catalysis, using the transesterification reaction waste vegetable oil and implementing a purification process for oil. The reaction was studied: in the temperature range of 40-55 ° C, molar ratio of 6: 1 methanol-oil. The maximum conversions obtained were around 92%, with a selectivity of 47.60%. The characteristic parameters of the oils were measured in samples with and without filtration. Biodiesel and diesel Pemex and the B10, B20, B30 and B40 blends. 75% variations in the moisture content, 40% in the acid number, 12% in saponification found.

Key words: Biodiesel, waste oil, characterization, quality biodiesel

Introducción

En México se consumen 2,500 millones de litros de aceite vegetal anualmente, para cocinar, la mayoría del aceites residual de cocina se vierte a las alcantarillas, provocando problemas graves de contaminación de las aguas y suelos; incrementando los costos del tratamiento de las aguas residuales en forma considerable. En este trabajo se estudio la producción biodiesel, a partir de aceites residuales, por catálisis básica homogénea y las mezclas biodiesel–diesel, lo anterior se propone como una alternativa para disminuir el impacto ambiental derivado de la contaminación de las aguas por . La norma ASTM, define el biodiesel como un combustible monoalquil- éster, de cadenas largas de ácidos grasos derivado de materia prima como lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales. El aceite residual comestible utilizado como materia prima para la producción de biodiesel es una alternativa para darle valor agregado a este desecho y disminuir la contaminación de aguas residuales. El biodiesel se define como la mezcla de éster monoalquílico de ácido graso obtenido de aceites vegetales o grasas animales y constituye un combustible alternativo y ambientalmente más amigable respecto del diesel, ya que es biodegradable, renovable y no es tóxico. Los aceites usados para la fabricación de biodiesel pueden ser comestibles y no comestibles [Dorado *et al.*, 2004]. El desarrollo de metodologías para la obtención de biodiesel puede reducir la dependencia sobre combustibles

derivados de petróleo importado, el cual cada vez tiene menos disponibilidad y mayor costo en el mercado mundial [Hideki *et al*, 2001][Sha & Sharma, 2004][Matthis, 2003].

Reacciones de producción de biodiesel

El biodiesel se obtiene a partir de aceites y grasas vegetales o animales de cualquier tipo. Estos están constituidos principalmente por triglicéridos (~95%) y pueden contener en distintas proporciones ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos, fosfolípidos e insaponificables, entre otros. Comúnmente el biodiesel es obtenido mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta, típicamente metanol o etanol. Para obtener velocidades de conversión razonables es necesario utilizar catalizadores. Las reacciones involucradas ocurren de manera consecutiva como se observa en la fig.1. El triglicérido pierde una cadena carboxílica que es transformada en ester (metílico o etílico dependiendo del alcohol utilizado), generando un diglicérido. Éste reacciona nuevamente generando otro ester y el monoglicérido, que luego se transforma en glicerina y ester [Van Gerpen *et. al.*, 2004][Martínez, 2002].

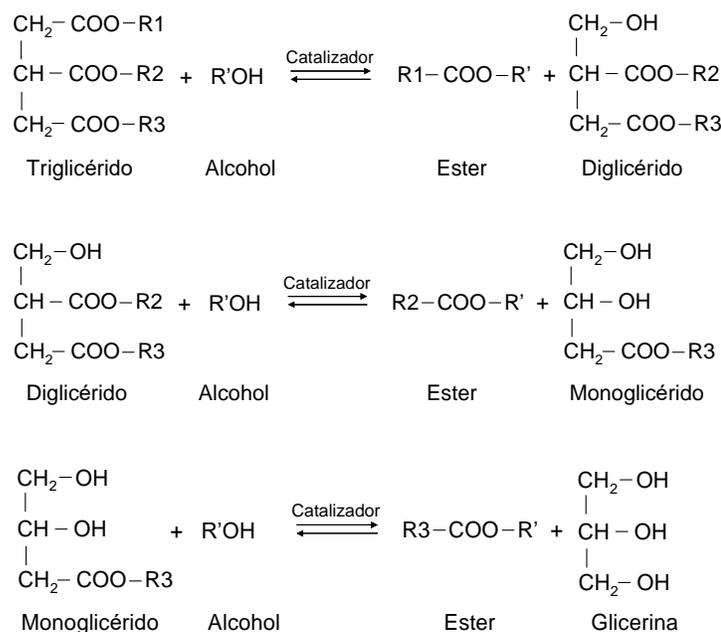


Fig. 1 Reacciones y producción de biodiesel

Metodología

El aceite residual se caracterizó previamente al proceso de filtración y posterior a él. Las propiedades medidas fueron: densidad, viscosidad, número de acidez, índice de saponificación, índice de yodo, índice de ester, índice de peróxidos, punto de nube, punto de inflamación, humedad. La densidad y viscosidad se midió a distintas temperaturas, para ver su comportamiento con esta variable. El aceite se filtró a través de una malla fina de acero, después se pasó a través de un lecho de carbón activado. Posterior al filtrado el aceite fue secado calentando el aceite a 92°C. Para las pruebas de reacción metanol e hidróxido de potasio, grado reactivo fueron utilizados. La reacción de se estudió a una relación molar MeOH-Aceite 6:1; temperatura de reacción en el rango de 40 a 55°C, tiempos de reacción de 3 y 6 h. La catálisis de la reacción fue básica empleando NaOH. La preparación del metóxido se hizo usando 5.4 g. El volumen del reactor fue de 250 ml. Se empleó un sistema de recirculación de MeOH; la velocidad de agitación se mantuvo constante a 450 rpm. Los productos de reacción se dejaron en reposo durante 24 h; para llevar a cabo la separación en un embudo y posteriormente se caracterizaron, midiendo: pH, densidad, viscosidad, poder calorífico, índice de ester, índice de yodo, índice de saponificación, punto de inflamación, punto de nube, de acuerdo a las normas oficiales mexicanas [Ramírez & Rodríguez, 2011]. El poder calorífico superior se determinó utilizando un calorímetro IKA 2000. También se realizó la caracterización del diesel Pemex y las mezclas biodiesel diesel Pemex al 10, 20, 30 y 40 % en volumen denominadas B10, B20, B30 y B40

Resultados y discusión

La Figura 2 muestra la espectroscopia infrarroja del aceite de cocina usado (ACU) y el aceite vegetal (AV), se observa que las dos muestras presentan picos característicos similares. Esto indica que la composición del ACU y el AV tienen una composición similar. En el rango entre los 1500 y los 1800 se encuentran las dobles ligaduras.

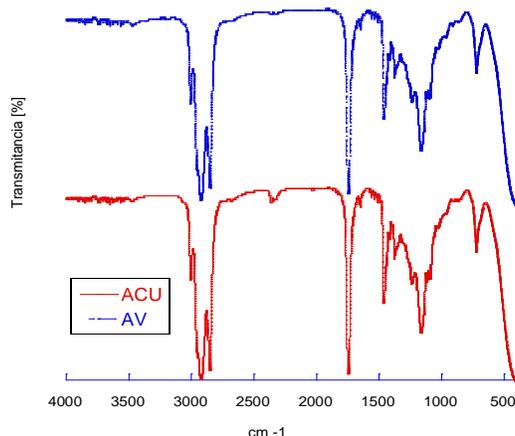


Figura 2 Espectroscopia infrarroja del ACU y del AV.

La Figura 2 muestran la espectroscopia IR del ACU y del AV, la figura 3 muestra la espectroscopia IR del diesel y las mezclas de diesel-biodiesel, donde se muestran los picos característicos del biodiesel y en la zona de los picos característicos del diesel y biodiesel tiene gran similitud entre ellos, y la magnitud de los picos crecen proporcionalmente con el porcentaje de la mezcla analizada. La figura 4 muestra un cromatograma típico obtenido de la reacción de producción de biodiesel obtenido en un cromatografo de gases Agilent 7820A

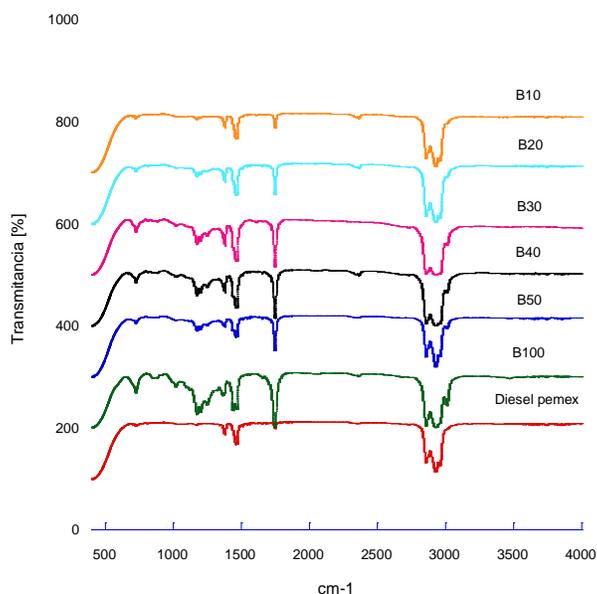


Figura 3 Espectroscopia infrarroja del diésel Pemex y las mezclas biodiesel-Pemex

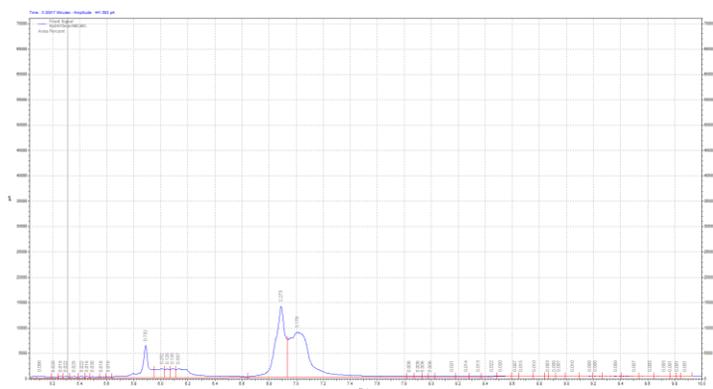


Figura 4 Cromatograma del biodiesel con detector de FID

La Figura 5 muestra el porcentaje de la conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 40°C, para un tiempo de 120 min, se obtiene la máxima conversión de biodiesel a 68%. En el intervalo de 0 a 45 min se tiene un aumento de biodiesel del 66.04%, mientras que máxima producción de moles se alcanza 15 min después manteniéndose constante hasta llegar a 120 min de reacción, por lo que es recomendable llegar hasta los 60 min de reacción evitando un consumo innecesario de energía para mantener una temperatura de 40°C. Para la cinética de reacción se obtuvo un modelo de segundo orden para la producción de biodiesel, a cuatro diferentes temperaturas como se muestran en las Figuras de la 5 a la 8, donde la mayor producción se encuentra a los 75 min, ya que la pendiente en ese punto tiende a cero y se encuentra para una temperatura de 50°C.

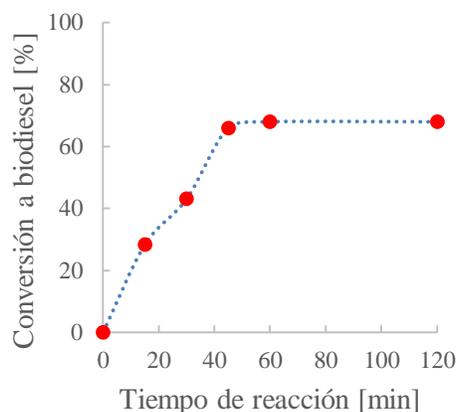


Figura 5 Conversión a biodiesel a 40 °C

La Figura 6 muestra el porcentaje de conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 45°C, el incremento en la conversión de 0 a 30 min, es del 69.04% un cambio rápido en comparación con los siguientes minutos donde la producción de biodiesel se mantiene constante a partir de los 45 min llegando como producción máxima de 76.86%, por ello se recomienda un proceso de 60 min.

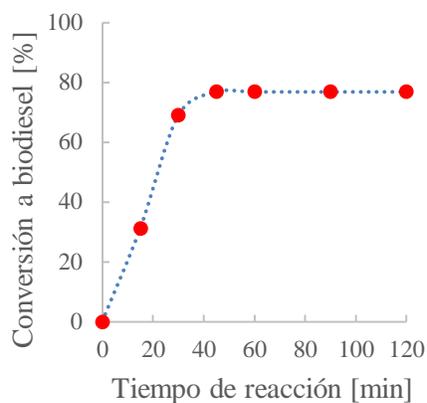


Figura 6 Conversión a biodiesel a 45 °C

La Figura 7 muestra la conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 50°C, a los 30 minutos de la reacción se tiene una conversión a biodiesel del 76% mientras que el incremento en la producción de biodiesel de 30 a 45 min es del 35.13%, para los 45 min se alcanza la máxima conversión de biodiesel con 85.5%, en los 75 minutos restantes la conversión de biodiesel se mantiene constante. Esto indica que la reacción alcanzo el equilibrio.

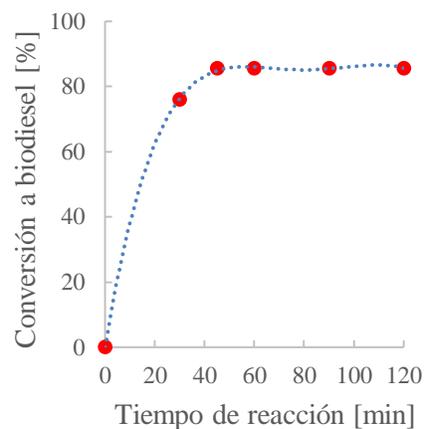


Figura 7 Conversión a biodiesel a 50 °C

La Figura 8 muestra la conversión a biodiesel en función del tiempo de reacción a una temperatura de 55°C, y un tiempo de reacción de 45 min, donde se obtiene la máxima conversión a biodiesel con 87.28%. En el intervalo de 15 a 45 min se tiene una conversión a biodiesel del 24%, después la conversión de biodiesel se mantiene constante hasta alcanzar su máximo, por lo que se recomienda llevar a cabo la reacción hasta los 45 min, para no tener un consumo energético mayor, al continuar con el tiempo de reacción.

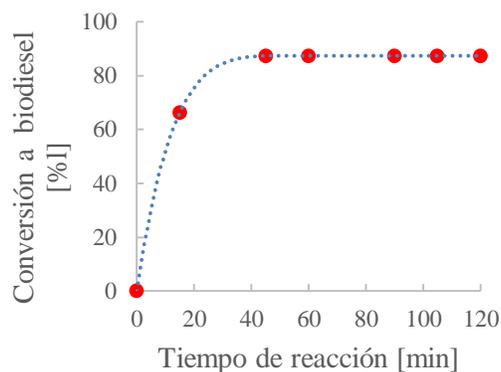


Figura 8 Conversión a biodiesel a 55 °C

En la Figura 9 la conversión a biodiesel respecto del tiempo de reacción a una temperatura de 55 °C la máxima conversión de biodiesel fue de 87.2%, mientras que la mínima se tiene a 40°C con 68%, al aumentar la temperatura de reacción de 40 a 45°C se tiene un incremento en la conversión a biodiesel del 11.47%, a partir de los 60 min los valores de conversión de biodiesel para las 4 diferentes temperaturas de reacción empiezan a ser constantes, por lo tanto se recomienda no seguir con la reacción hasta los 120 min y así tener un ahorro en el consumo energético. Al aumentar la temperatura de reacción de 50 hasta los 55°C, se tiene un aumento del 2.9% en la conversión de biodiesel, por lo tanto se podría solamente llegar hasta 50°C en la temperatura de reacción y reducir el consumo energético al tener 5 °C menos. Esto nos indica que la temperatura y tiempo de reacción para una conversión máxima de biodiesel es a los 55°C y 45 min respectivamente.

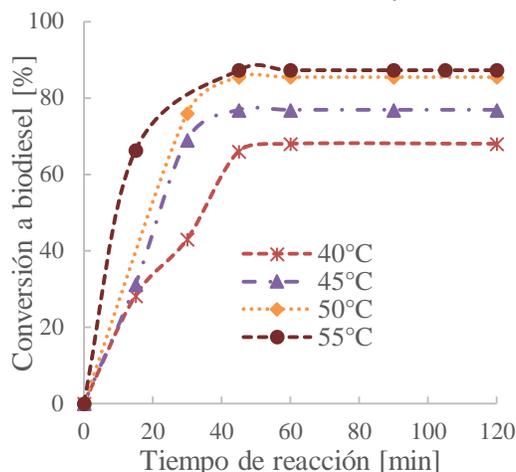


Figura 9 Comparación de la conversión a biodiesel a diferentes temperaturas de reacción

En la Figura 9 se muestra la conversión a biodiesel respecto del tiempo de reacción para 4 diferentes temperaturas. La concentración de aceite decrece a conforme avanza el tiempo de reacción hasta alcanzar un mínimo alrededor de los 120 min donde se mantiene constante y ya no puede ser convertido el aceite en biodiesel. En la Figura 10 se muestra el poder calorífico superior (PCS) obtenido de Aceites de Cocina Usados (ACU), Aceite Virgen (AV), diesel y mezclas biodiesel-diesel-PEMEX, se realizaron mezclas de biodiesel-diesel PEMEX, con el fin de mejorar el desempeño del motor diesel, mediante una variación del 5 al 40% en volumen del biodiesel en la mezcla. El mayor PCS se logra con la mezcla B10 y es mayor 3.94% que del diésel PEMEX, mientras el PCS de la mezcla B5 es mayor en 1.27% que el diesel PEMEX. El PCS del diésel PEMEX es mayor que el de las mezclas B20, B30 y B40, en un 0.4%, 1.09% y 3.18% respectivamente. Cabe hacer mención que el PCS del diésel B100 es ligeramente igual al de ACU en un 0.5%. El valor del poder calorífico de B100 coinciden con lo reportado en la literatura.

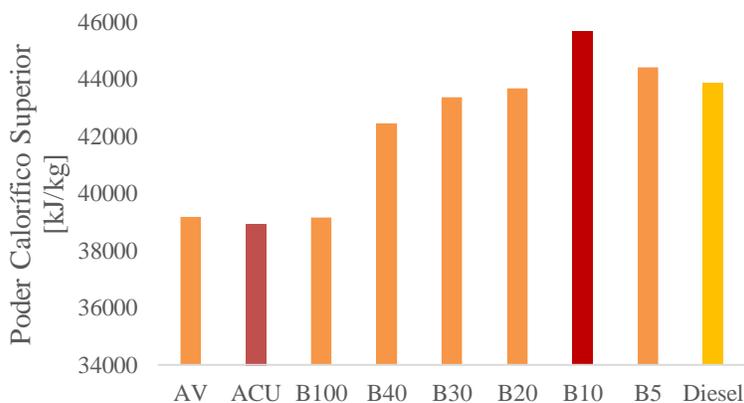


Figura 10 Poder calorífico superior del aceite residual de cocina, aceite vegetal, diésel y las mezclas biodiesel-diesel PEMEX

En la caracterización se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1, la mezcla B5, B10 y B20 tienen menor índice de saponificación de 8%, 14% y 67 %, respectivamente. También se muestra que el menor índice de yodo se obtuvo con la mezcla B10, además el índice de yodo se encuentra dentro de la norma. El valor de peróxido también se encuentra dentro de la norma con 69.85 miliequivalentes/10g. El menor punto de nube se obtuvo con la mezcla B100 con un valor de -11.06. La densidad de la mezcla B100 difiere un 7% respecto de la densidad del diesel La viscosidad de la mezcla B100 es mayor comparada con la del diesel, este resultado era esperado debido a que la literatura indica que la viscosidad del diesel es menor que la del biodiesel.

Tabla 1 Caracterización del biodiesel y aceite residual de cocina

PRUEBA	ACEITE DE COCINA	BIODIESEL (B-100)	DIESEL	B-5	B-10	B-20	límites	Norma NMX
Índice de saponificación	261.63	160.33	338.5	311.7	293.44	111.13	186-194	F-174-SCFI-2006
Índice de yodo	135.04	107.08	21.17	6.11	0.46	111.71	120-140	F-152-SCFI-2011
Número de acidez	0.81	0.65	0.65	0.65	0.83	0.74	0-2	K-418-1976
Índice de éster	260.98	159.68	337.85	317.713	292.60	110.39	185-192	K-395-1972
Valor de peróxido	19.21	69.85	181.30	72.46	57.49	23.29	0-2	F-154-SCFI-2010
Porcentaje de Humedad	0.900	0.058	1.421	0.543	0.377	0.831	0-.1	F-211-SCFI-2012
Punto nube	-11.63	-11.06	-10.33	-10.56	-10.83	-11	No hay	No hay
Densidad a 20°C (g/cm ³)	0.94	0.82	0.82	0.84	0.83	0.91	0.8-0.96	F-075-SCFI-2012

Trabajo a futuro

Como trabajo futuro se tiene generar un modelo cinético para la reacción de transesterificación y determinar la energía de activación de la reacción.

Conclusiones

La caracterización del aceite mostro que sin filtrar se tiene mejores características que el aceite filtrado. El biodiesel producido de aceites residuales presenta una calidad similar al producido de aceites puros. El punto de nube del biodiesel producido esta entre los -10.33 a -11.63°C. La mejor condición de reacción fue 55 °C y una relación molar metanol- aceite de 6, la conversión máxima obtenida fue de 92% y selectividad de 48%.

La caracterización del aceite y el biodiesel son una referencia de la calidad del biodiesel producido correlacionada con la información cinética son herramientas importantes de decisión en el diseño de un proceso de producción de biodiesel. Las espectroscopias de IR del biodiesel y diesel mostraron concordancia entre ellos. El poder calorífico más alto fue para la mezcla B10 con un valor de 45000 kJ/kg, 2.2% mayor al valor del diesel Pemex. Correlacionando los resultados obtenidos de la caracterización del biodiesel y sus mezclas, se demuestra que el combustible obtenido de aceites de desecho de cocina produce un combustible con calidad similar al diesel derivado del petróleo.

Agradecimientos

SECITI del D.F. por el apoyo al proyecto “Biocentral de potencia integrada a una planta de tratamiento de aguas residuales para una ciudad sostenible” PICSO12-107

Referencias

1. Dorado M. Pilar, Ballesteros Evaristo, Mittelbach Martín y López Francisco J. “Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil”. *Energy & Fuels*, 18, 1457-1462. (2004).
2. Encinar, José M., González, Juan F. and Rodríguez-Reinares, Antonio. “Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5491-5499. (2005).
3. Hideki Fukuda, Kondo Akihiko and Noda Hideo. “Review biodiesel fuel production by transesterification of oils”. *Journal of Bioscience and Bioengineering.* 92, 405-416. (2001).
4. Van Gerpen J., Shanks B., Proszk R., Clements D. and Knothe G. “Biodiesel analytical methods” *National Renewable Energy Laboratory.* (2004)
5. Martínez R Mercedes. “Utilización de aceites usados para la elaboración del biodiesel”. *Universidad Complutense de Madrid.* (2002)
6. Matthys D. “Producing biodiesel a simple affair? a practical guide to read before building your plant”. *Gent, Belgium: American Soybean Association.* 23 pp. (2003)
7. Ramirez Verduzco Luis F., Rodriguez Rodriguez José E. “Predicción del número de cetano, viscosidad cinemática y densidad del biodiesel”. *Revista IMIQ.* No 3 México. (2011)
8. Shah S. y Sharma S. “Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of jatropha oil”. *Energy & Fuel*, 18, 154–159. (2004).