

# CONVERSIÓN DE ACEITES USADOS EN FRITURA EN BIOGASOIL MEDIANTE HIDRODEOXIGENACIÓN CATALÍTICA

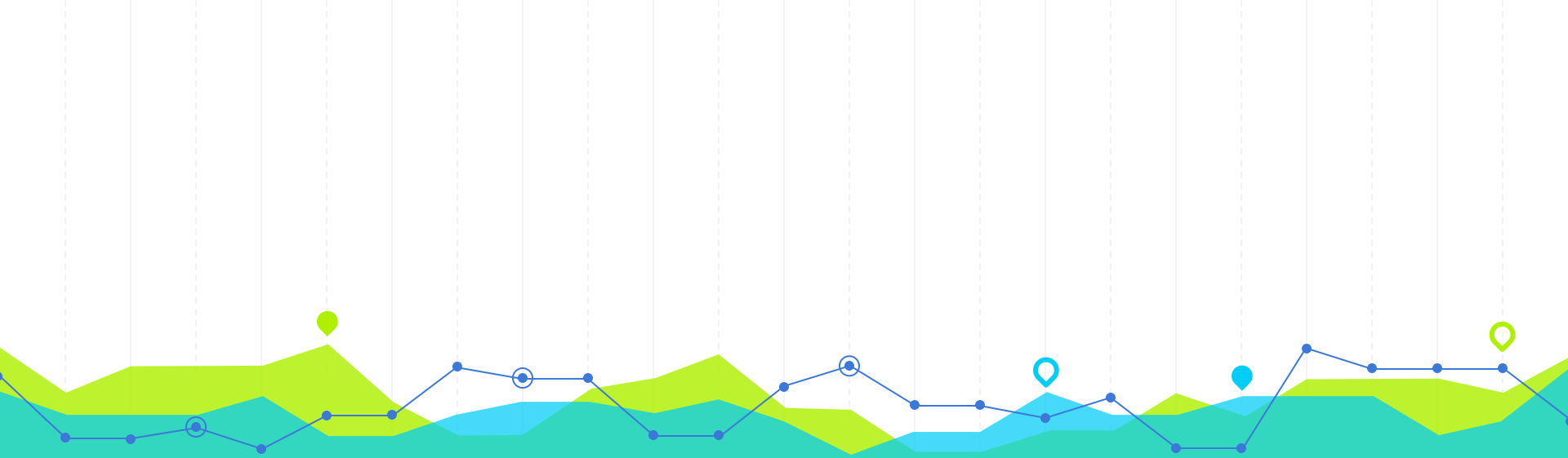
Elisa Volonterio<sup>1</sup>, Juan Bussi<sup>2</sup>, Jorge Castiglioni<sup>2</sup>, Ignacio Vieitez<sup>1</sup>, Iván Jachmanián<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Derivados de la Industria Alimentaria, CYTAL.

<sup>2</sup>Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA  
Facultad de Química, UDELAR. Montevideo, Uruguay.



XVII Congreso Latinoamericano y Exposición sobre Grasas, Aceites y Lípidos de AOCS  
11-14 Setiembre 2017, Cancún, México



# INTRODUCCIÓN

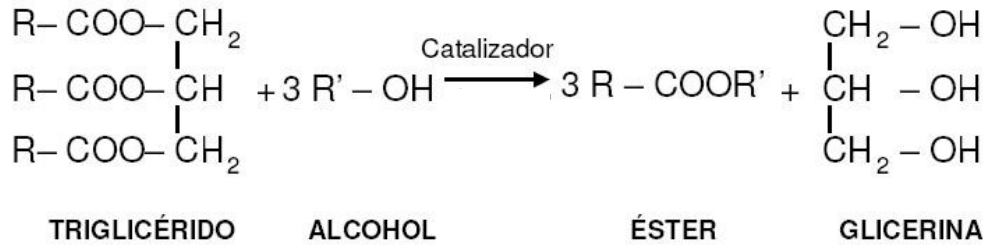
1

# INTRODUCCIÓN

- Necesidad de alternativas a los combustibles fósiles
- Desarrollo de fuentes más limpias y renovables de energía
- Principal combustible derivado de las grasas y aceites es el BIODIESEL
- Buscar alternativas para transformar un ACEITE en un BIOCOMBUSTIBLE



# BIODIESEL



## ●DEFINICIÓN:

Ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga ( $C_{6:0}$  a  $C_{24:1}$ ), derivados de aceites o grasas de origen vegetal o animal, designados como biodiesel (B100) para su empleo puro o como componente de mezclas con gasoil.

# PARÁMETROS INDICADORES DE CALIDAD DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

- Contenido de éster
- Glicerol libre
- Mono, Di, Triglicéridos
- Contenido de alcohol
- Índice de acidez
- Estabilidad oxidativa

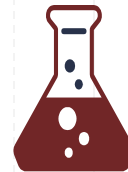


# INCONVENIENTES DEL BIODIESEL

- Alta viscosidad ↑
- Baja volatilidad ↓
- Inestabilidad: polimerización oxidativa
- Menor poder calorífico ↓
- Propiedades de flujo en frío
- Altos costos ↑



# INTERÉS?



# ACEITE DE FRITURA



- Deterioro promovido por tres factores: calor,  $O_2$ , agua
- Cambio drástico y progresivo de composición.



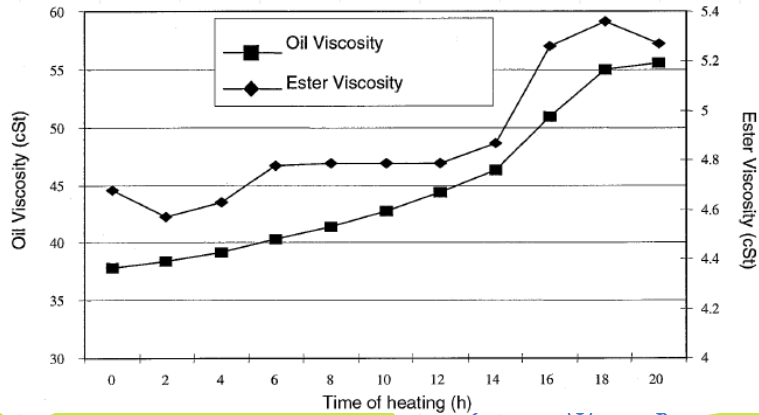
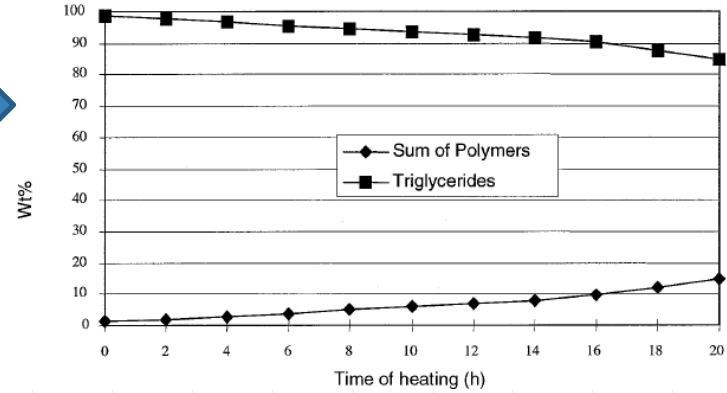
# PRINCIPALES PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN

- Compuestos polares:
  - Ácidos grasos libres
  - Glicéridos p<sup>ar</sup>ciales
  - Polímeros

# ANTECEDENTES

## Polímeros en aceite oxidado

Polímeros se concentran a expensas de TAG



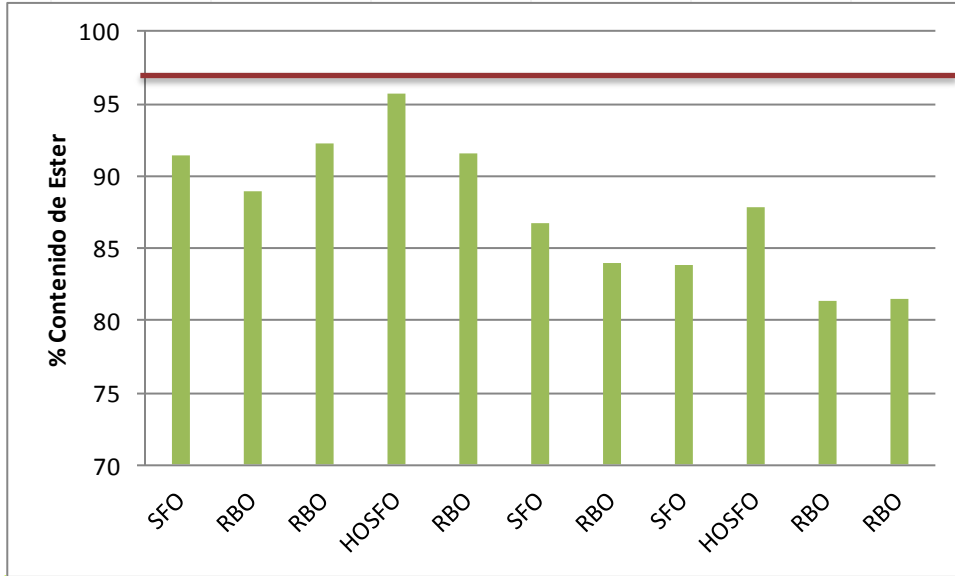
## Viscosidad a 40 °C

La viscosidad de la materia prima repercute en la viscosidad del producto.

*Mittelbach y Enzelsberger, JAACS 76:545–550 (1999).*

# ANTECEDENTES

- Dificultad para alcanzar altas conversiones de aceites de fritura a biodiesel



Norma  $\geq 96,5\%$

Conversión insuficiente

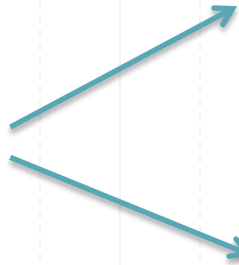
*Vieitez et al., JAOCS 91:655-664 (2014)*

# ALTERNATIVA: HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO



Aceite  
+

Catalizador



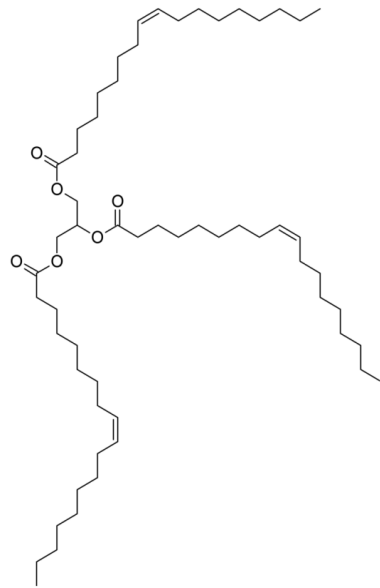
Alta  
temperatura



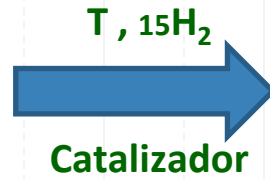
Alta presión  
de Hidrógeno

- Se rompe enlace éster y se elimina oxígeno
- Se generan parafinas, agua y gases
- Participan varios mecanismos

# HIDRODEOXIGENACIÓN (HDO)



Trioleína

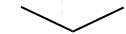


3



Octadecano

+

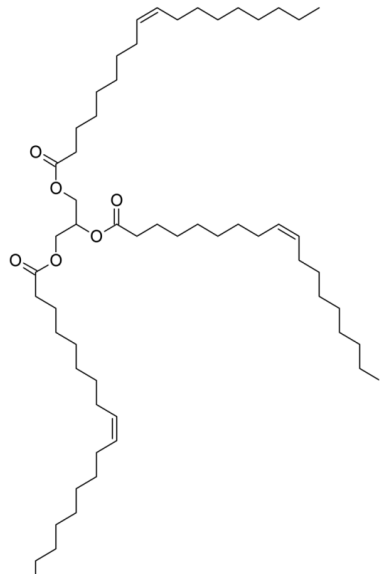


Propano

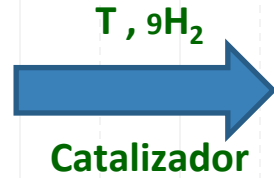
+ 6H<sub>2</sub>O



# DESCARBONILACIÓN (HDCn)



Trioleína

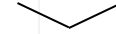


3



Heptadecano

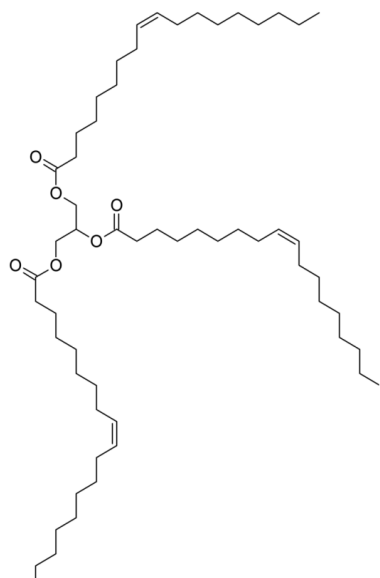
+



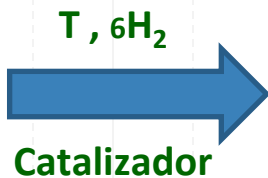
Propano

+ 3CO + 3H<sub>2</sub>O

# DESCARBOXILACIÓN (HDCx)



Trioleína

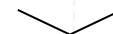


3



Heptadecano

+



Propano

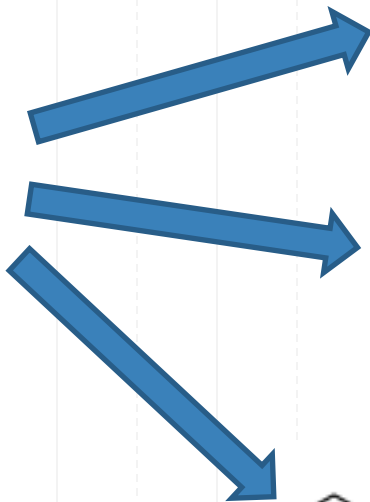
+ 3CO<sub>2</sub>



# OTRAS REACCIONES



n-octadecano



i-octadecano

Isomerización

HC -livianos

Cracking



Nonadecano

Elongación





# PRODUCTO



- Mezcla compleja de diferentes parafinas e isoparafinas
- Composición determinada por:
  - Parámetros del proceso
  - Naturaleza del catalizador

**“biogasoil” o “greendiesel”**





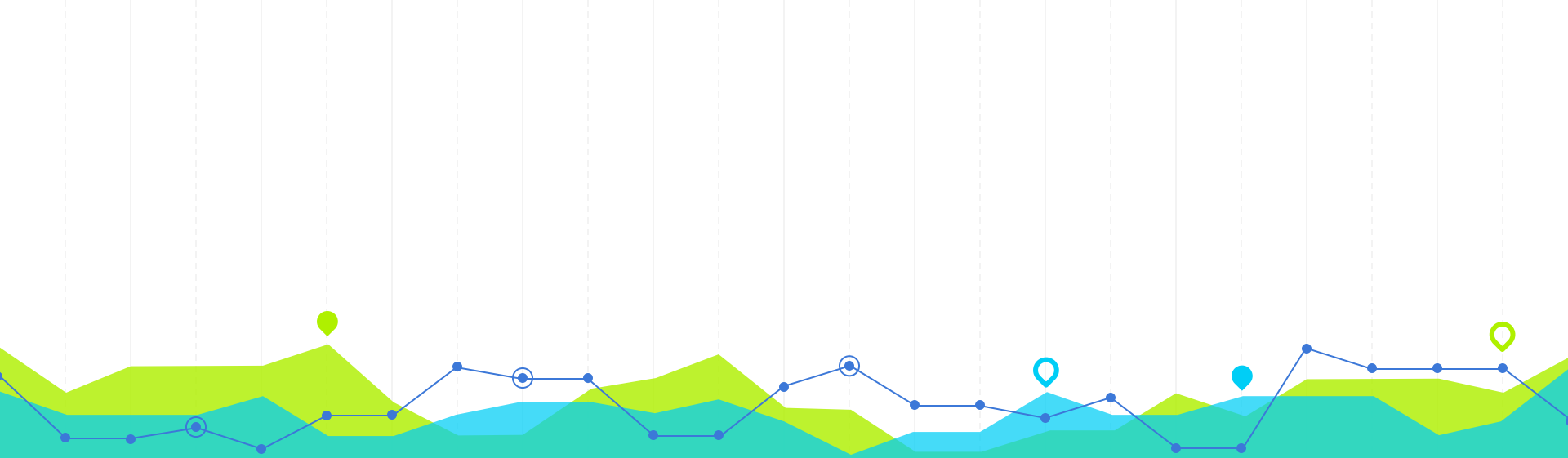
## ALGUNOS ANTECEDENTES

- Deoxigenación de ácido esteárico, estearato de etilo y triestearina catalizada por Pd (*Kubickova et al., 2005*)
- Eficiente conversión de aceites vegetales a parafinas catalizada por PtHZSM-22/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*Hancsok et al., 2007*).
- Análisis comparativo de biodiesel con green diesel obtenido con diferentes catalizadores (*Vonortas y Papayannakos, 2014*)
- Cinética de la HDO de aceite de fritura utilizando CoMo como catalizador (*Zhang et al., 2014*)



## OBJETIVOS:

- Puesta a punto del proceso de hidrotratamiento de aceites comestibles en reactor batch.
- Estudiar la eficiencia de diferentes catalizadores en el hidrotratamiento de un aceite de fritura.



# MATERIALES Y MÉTODOS

# 2



# MATERIALES

## MATERIAS PRIMAS

- Aceite girasol de alto oleico refinado (HOSFO)
- Aceite usado en fritura (salvado de arroz) (RBO)

## CATALIZADORES

- $\text{PtO}_2$  (área superficial  $> 60 \text{ m}^2/\text{g}$ , Sigma Aldrich)
- $\text{NiMo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Comercial)
- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 wt.%, Sigma Aldrich)

# REACCIÓN

● Reactor Parr 4570HP/HT de 250ml

● 100 g de aceite

● 0.5-1.35 g de catalizador

●  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

●  $P_{\text{H}_2} = 100\text{ bar}$

● Tiempo = 4hs

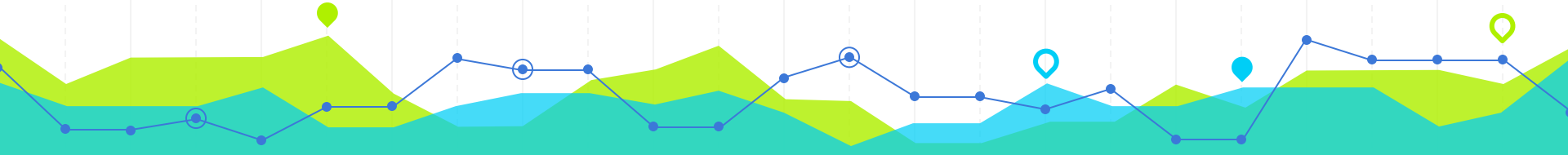
● Purgas : \* primera hora: cada 5 min ( $\text{GHSV} = 25\text{ h}^{-1}$ )

\* segunda hora: cada 10 min ( $\text{GHSV} = 55\text{ h}^{-1}$ )

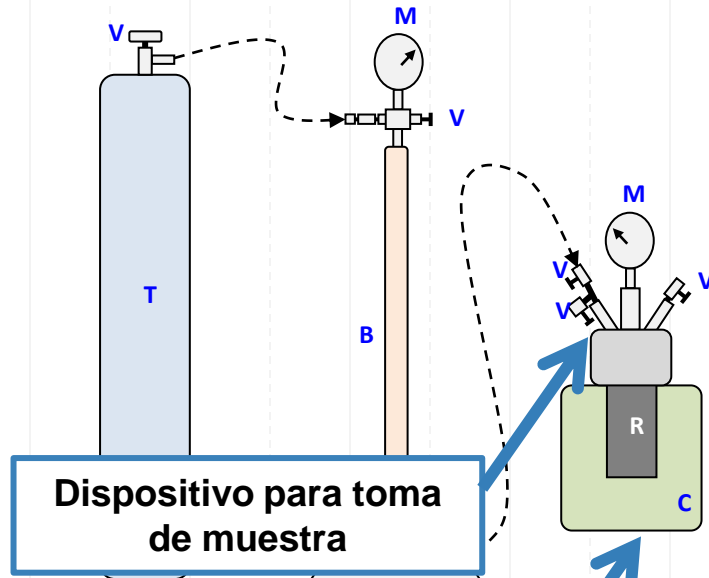


# ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

- Composición en ácidos grasos (GC de ésteres metílicos)
- Contenido de polímeros (AOCS Cd 22-91)
- Contenido de polares (IUPAC 2.507)
- Composición del producto (MSTFA/Py → GC on-column)



# MÉTODOS



R : Reactor  
C : Camisa  
T : Tanque de H<sub>2</sub>  
V : Válvulas  
B : Bureta  
VR: Regulador de presión  
M: Manómetros



Productos

Dispositivo para toma de muestra

Aceite de fritura + Catalizador

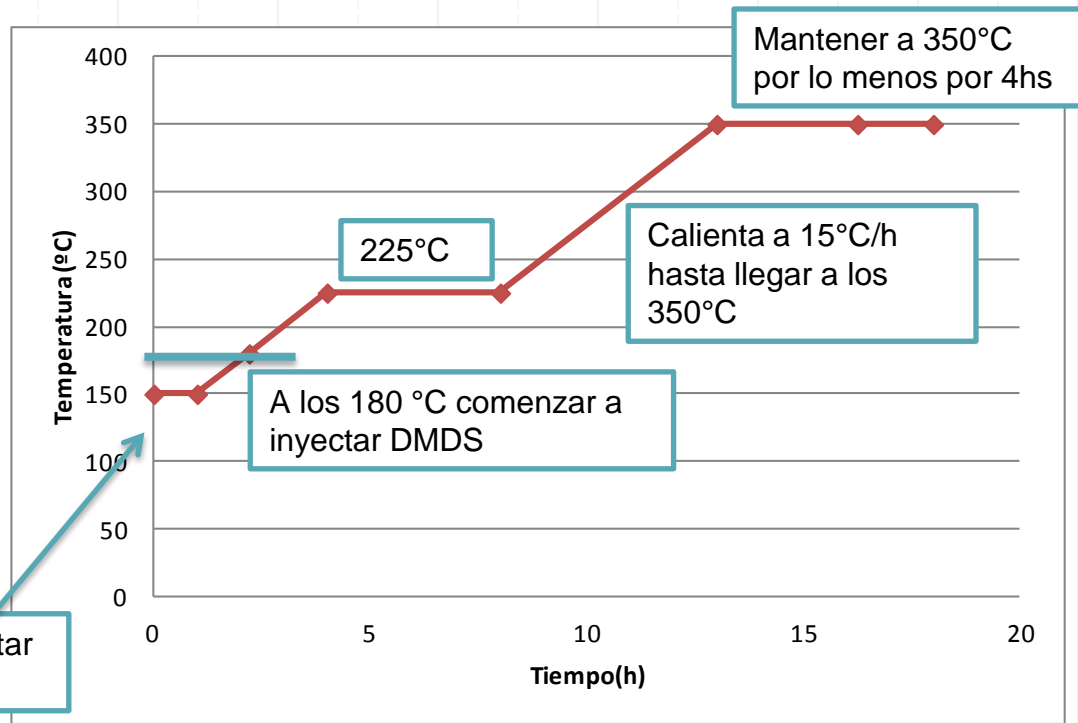
T=350°C  
P=100 bar de H<sub>2</sub>  
t= 240min

Reactor Parr 4570HP/HT de 250ml





# SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



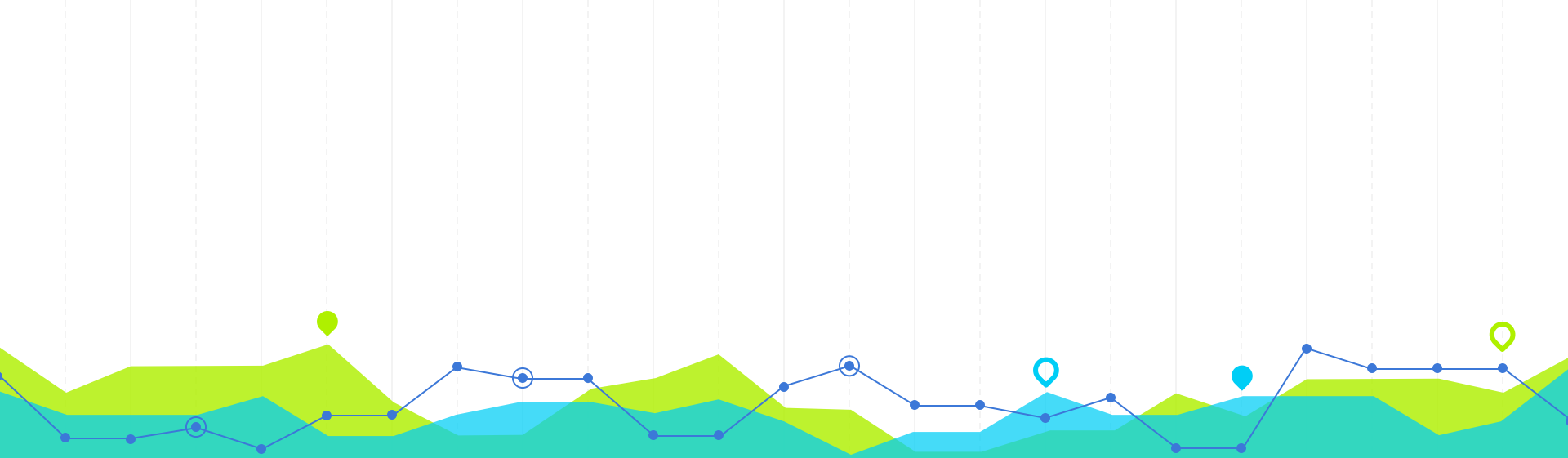
Apéndice del Manual de Haldor Topsoe para hidrotratamiento



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# 3





# Resultados aceite refinado (HOSFO)

# Aceite de Girasol Alto Oleico (HOSFO)



Acidos Grasos	HOSFO
C 16:0	4
C 18:0	3.2
C 18:1	84.2
C 18:2	7.2
C 22:0	1.4



# Efecto de las purgas



● **CONDICIONES DE REACCIÓN:**

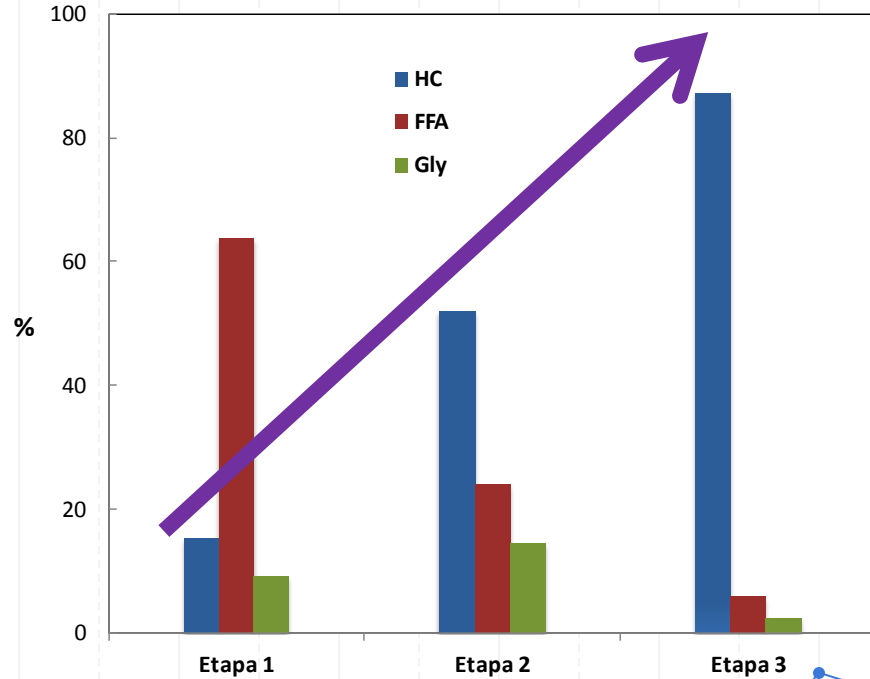


T=350°C

P=100 bar

Catalizador=PtO<sub>2</sub> (1%)

Etapas consecutivas de 2h



# Efecto del tipo de catalizador



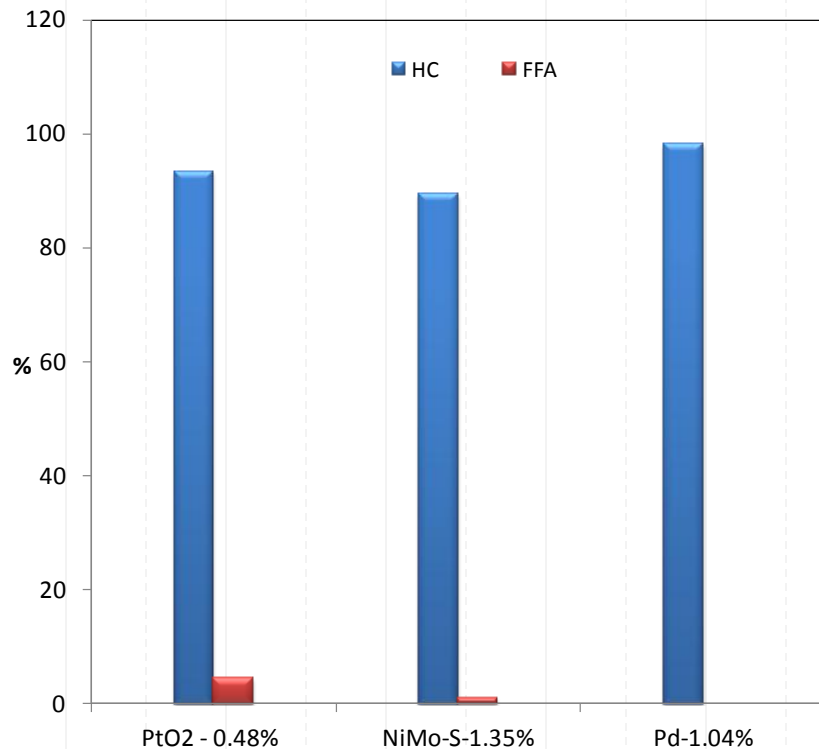
CONDICIONES DE

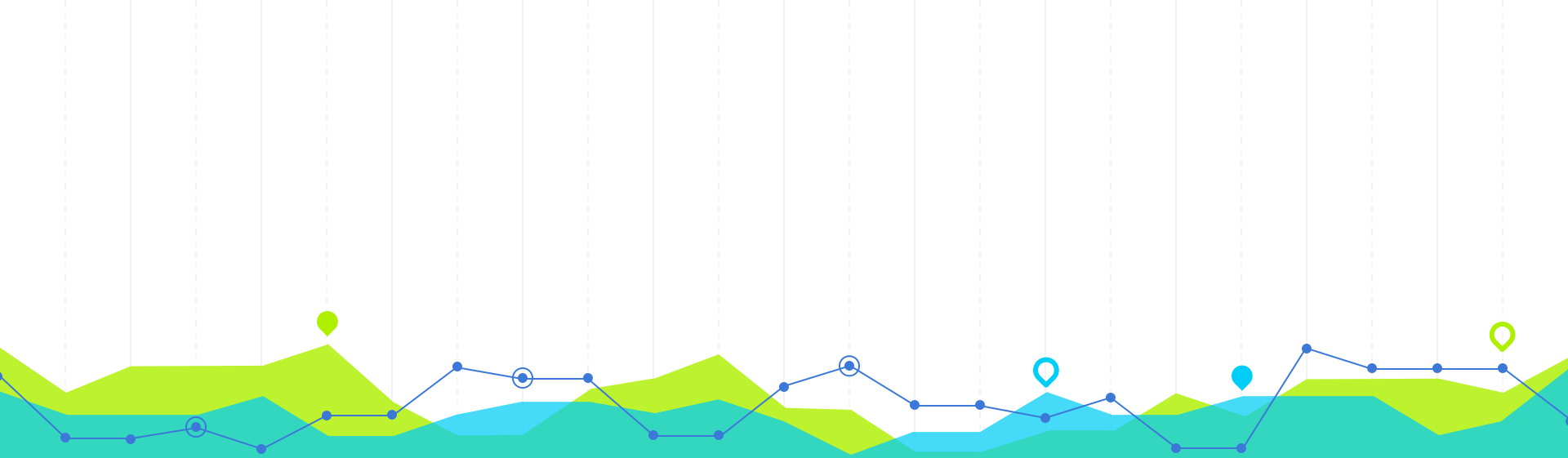
REACCIÓN:

T=350°C

P=100 bar

Purgas regulares





# Resultados de aceite de fritura (salvado de arroz)



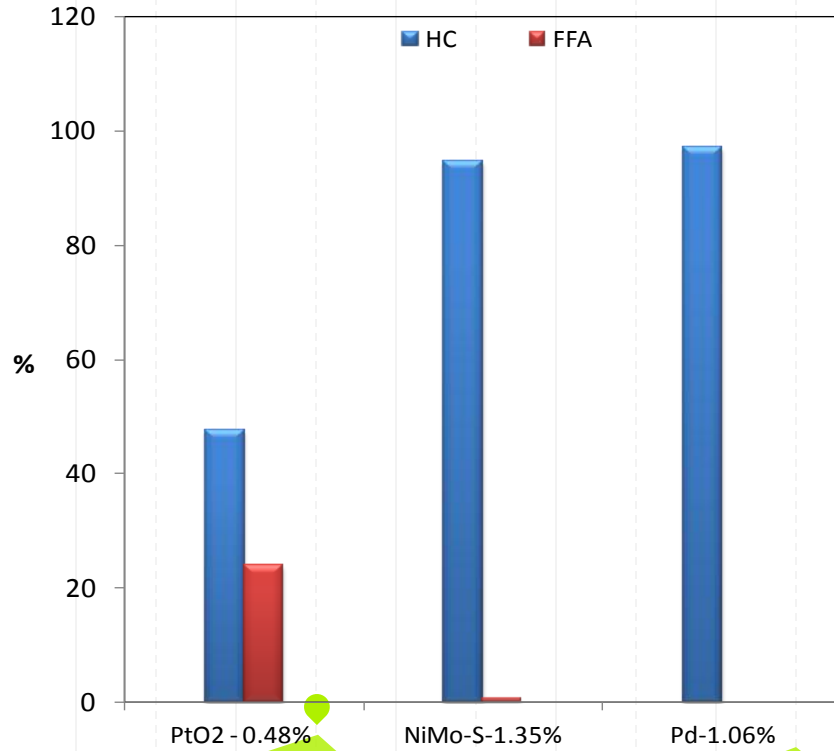
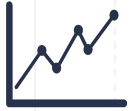
# Aceite de fritura de Arroz (RBO)



Acidos Grasos	RBO
C 14:0	0,2
<b>C 16:0</b>	<b>18,6</b>
<b>C 18:0</b>	<b>1,4</b>
<b>C 18:1</b>	<b>43,5</b>
<b>C 18:2</b>	<b>32,7</b>
C 18:3	0,8
C 20:0	0,4
C 22:0	0,1
C 24:0	0,3
<i>SFA</i>	<i>21,0</i>
<i>MUFA</i>	<i>77,0</i>
<i>PUFA</i>	<i>33,5</i>

	RBO
Polares (%)	51
Polímeros (%)	2.9

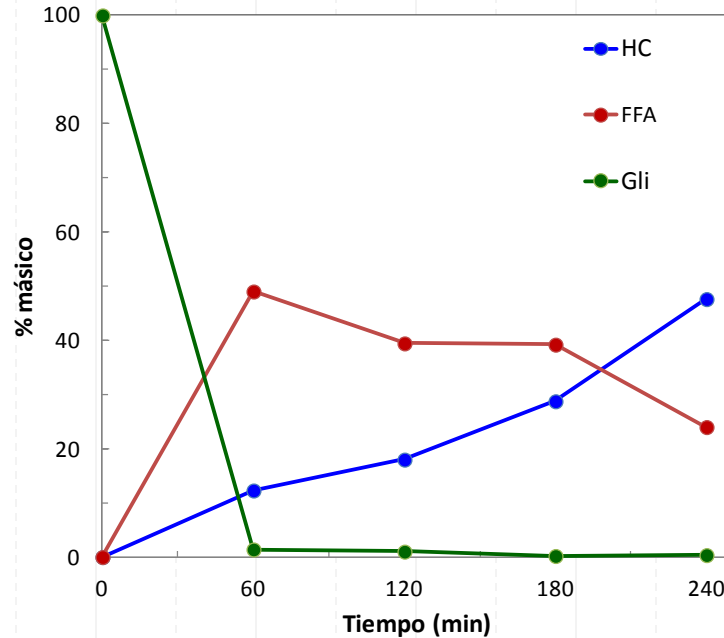
# Efecto del tipo de catalizador



- Menor eficiencia del PtO<sub>2</sub>
- Conversión completa con NiMo -S y Pd

# Concentración de glicéridos, FFA y HC del sistema durante el período de reacción

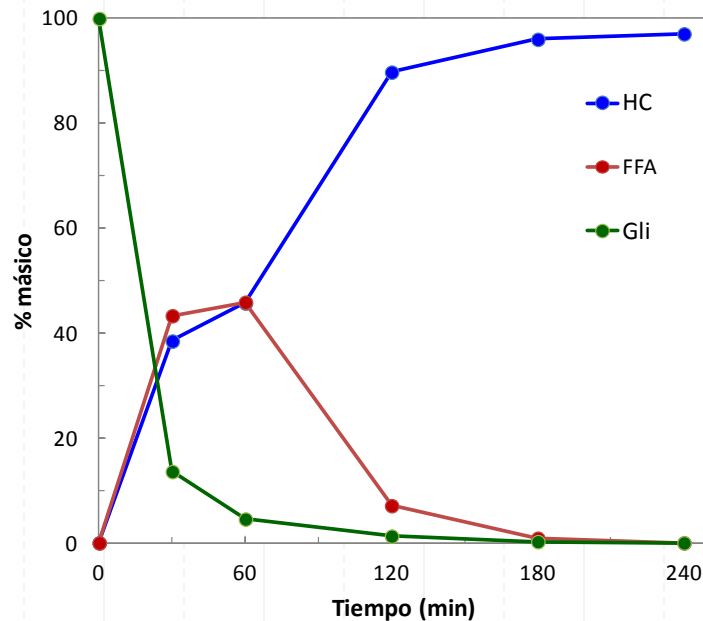
PtO<sub>2</sub>



- Descenso de los glicéridos y aumento de FFA
- Disminución de FFA y aumento de HC

# Concentración de glicéridos, FFA y HC del sistema durante el período de reacción

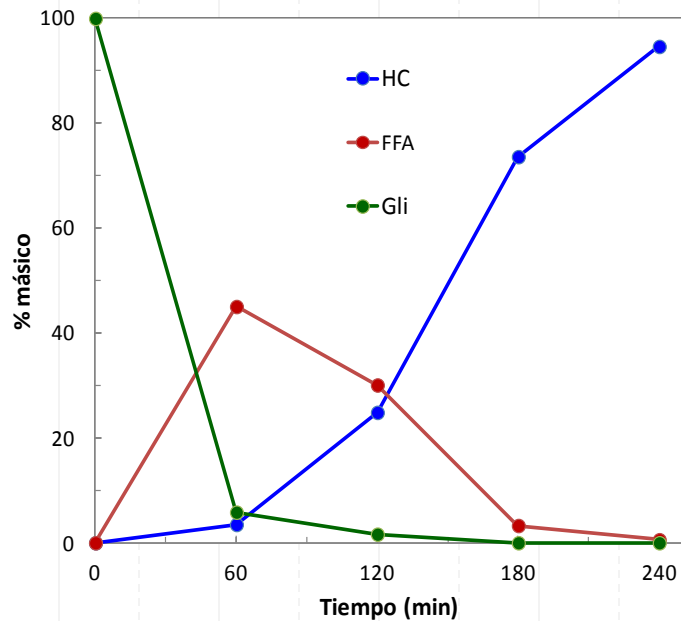
Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



- Descenso de los glicéridos y aumento de FFA
- Generación más rápida de HC

# Concentración de glicéridos, FFA y HC del sistema durante el período de reacción

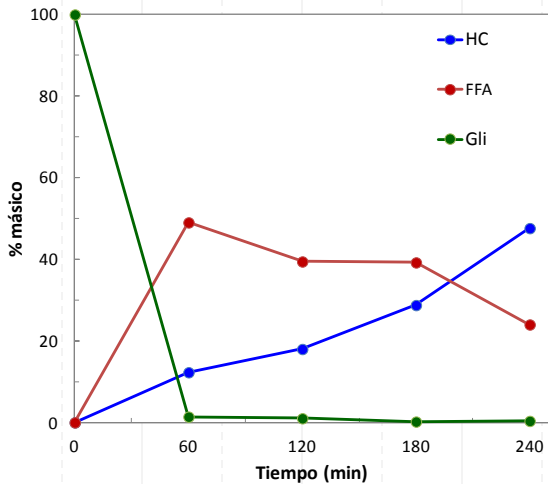
NiMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



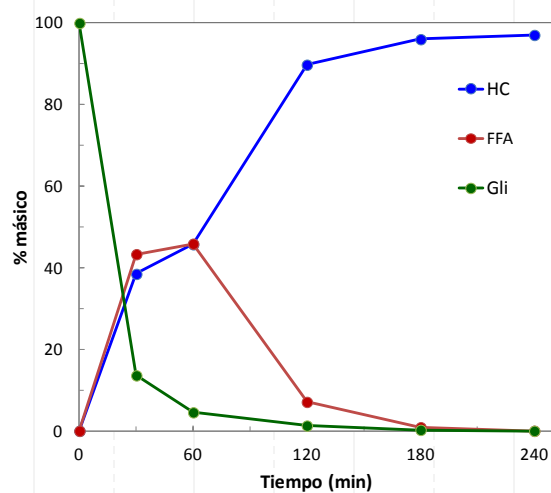
● Comportamiento similar al de la reacción catalizada con Pd

# Concentración de glicéridos, FFA y HC del sistema durante el período de reacción

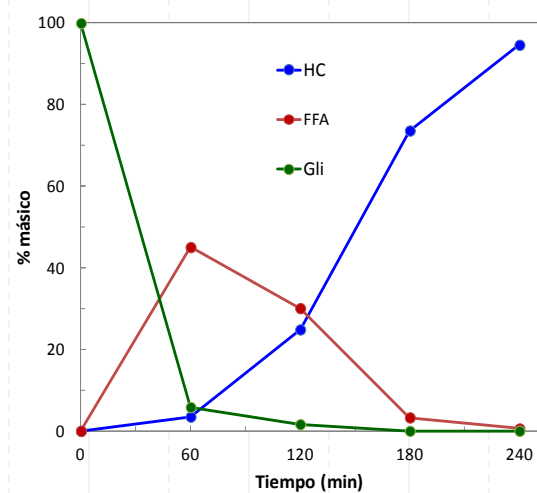
PtO<sub>2</sub>



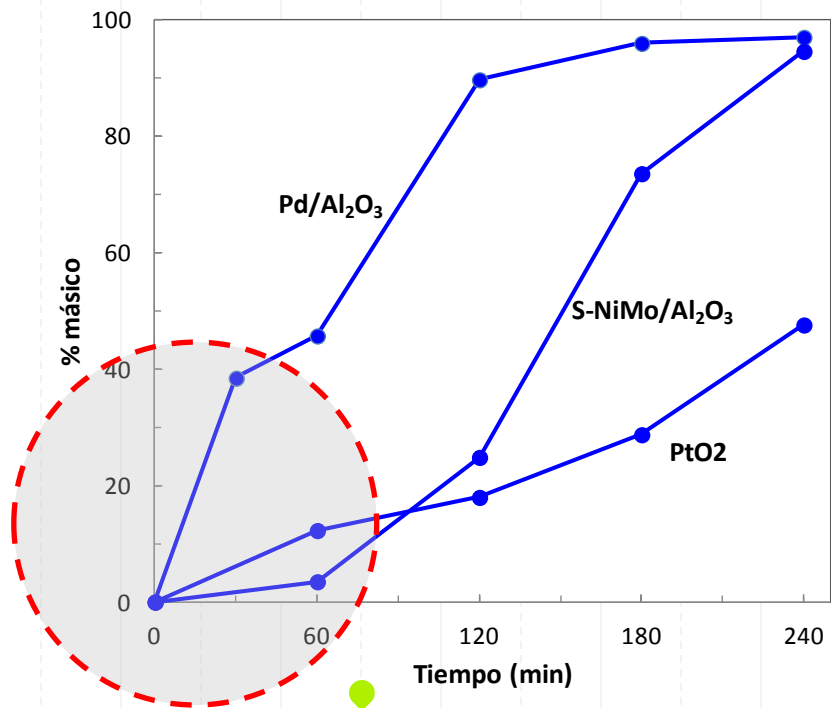
Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



NiMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# Velocidad específica inicial para la generación de HC



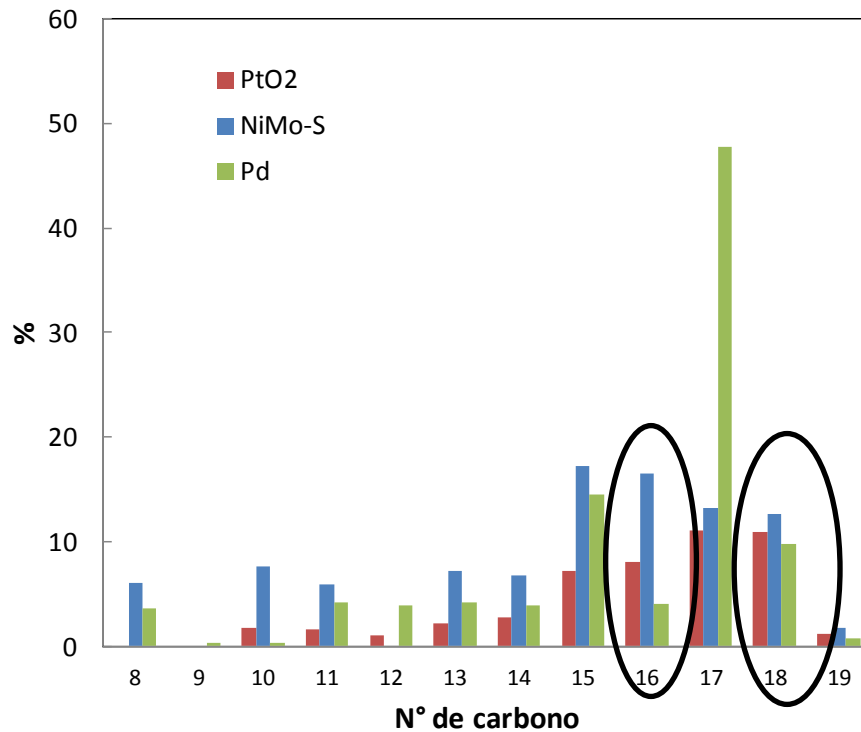
$$\bar{v}_{específica} = \frac{\Delta m_{HC}}{\Delta t} * \frac{1}{m_{catalizador}}$$

Catalizador	$v_{\varepsilon, i}$ ( $g_{HC} \cdot g_{CAT}^{-1} \cdot min^{-1}$ )
Pd	1,22
PtO <sub>2</sub>	0,41
NiMo-S	0,04

# Distribución de Hidrocarburos



● C16 y C18 indicativos de  
ocurrencia de HDO

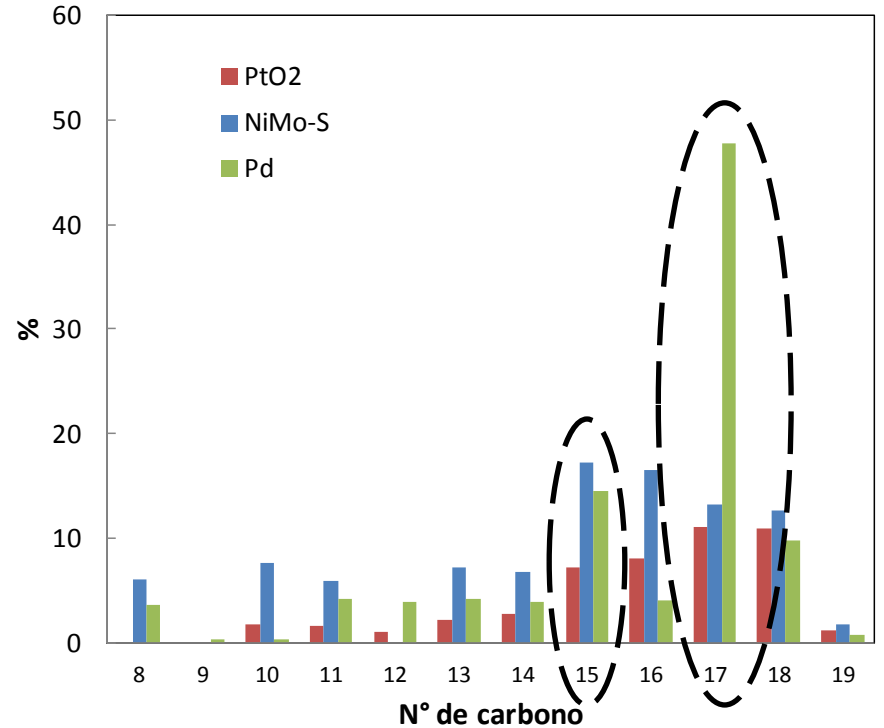




# Distribución de Hidrocarburos



- C15 y C17 indicativos de ocurrencia de HDCn y HDCx
- Hidrocarburos mayoritarios, C17 y C18
- C17 mucho mayor utilizando Pd





## Participación de las diferentes reacciones

**RBO**

**C16 : 18.6 %**

**$\Sigma$  (C18) : 78.4 %**

$$\% HDO = 100 \frac{HC_{18} + HC_{16}}{(HC_{18} + HC_{16}) + (HC_{17} + HC_{15})}$$

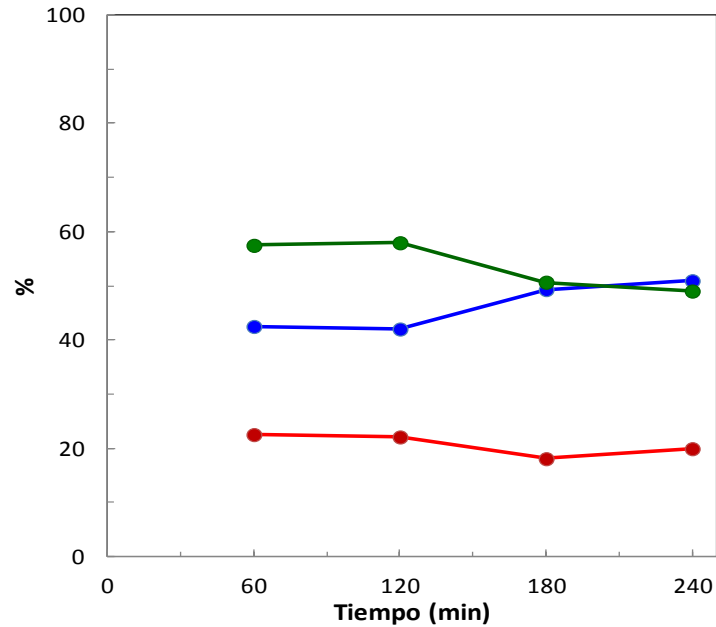
$$\% HDC_n + HDC_x = \frac{HC_{17} + HC_{15}}{HC_{18} + HC_{17} + HC_{16} + HC_{15}}$$

$$\% Cracking = 100 \frac{\sum_{i=8}^{i=14} HC_i}{\sum_{j=8}^{j=18} HC_j}$$

# Comportamiento de las reacciones en el hidrotratamiento

PtO<sub>2</sub>

● HDO y HDCn+HDCx,  
nivel de participación  
similar

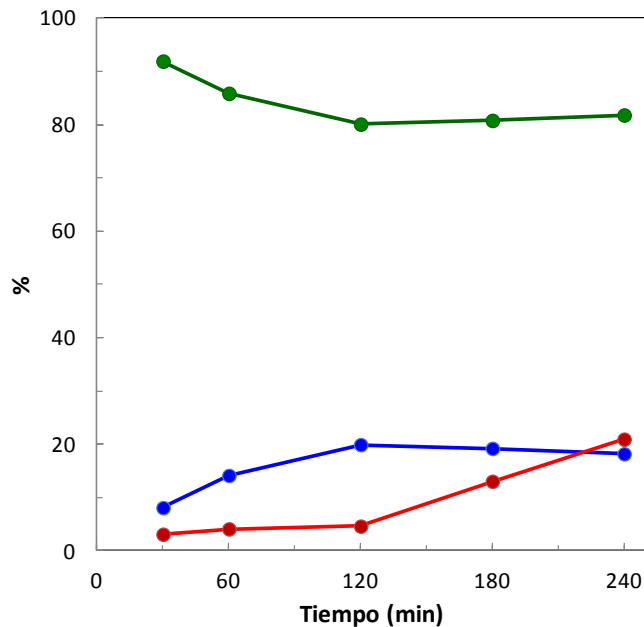


● HDO ● Cracking ● HDCn + HDCx

# Comportamiento de las reacciones en el hidrotratamiento

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- HDCx+HDCn, alcanza elevado porcentaje
- Mínima ocurrencia de cracking

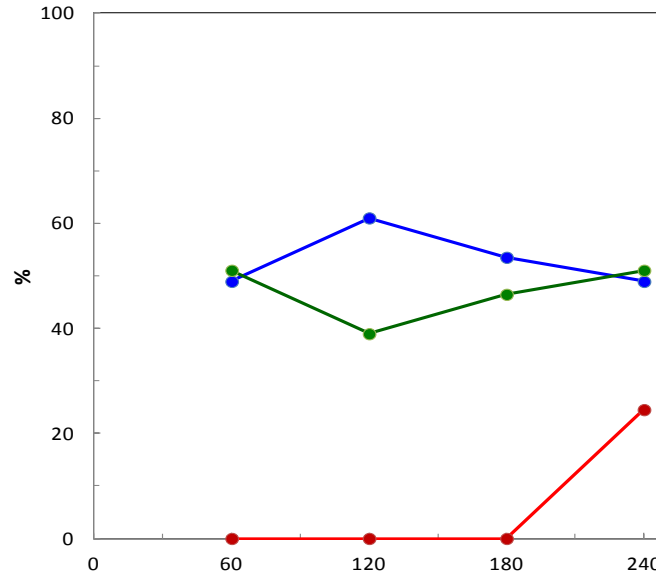


● HDO ● Cracking ● HDCn + HDCx

# Comportamiento de las reacciones en el hidrotratamiento

NiMo-S/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

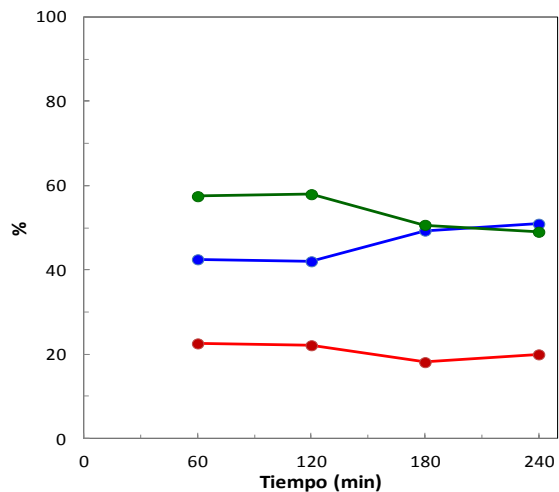
● HDO y HDCn+HDCx,  
nivel de participación  
similar



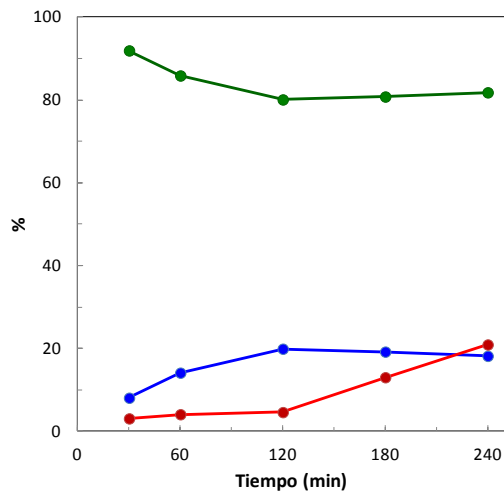
● HDO ● Cracking ● HDCn + HDCx

# Comportamiento de las reacciones en el hidrotratamiento

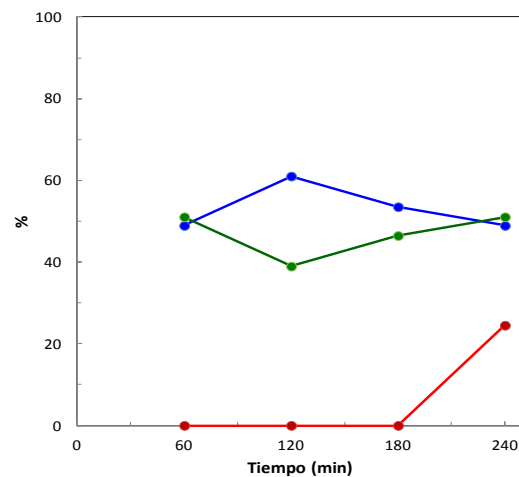
## PtO<sub>2</sub>



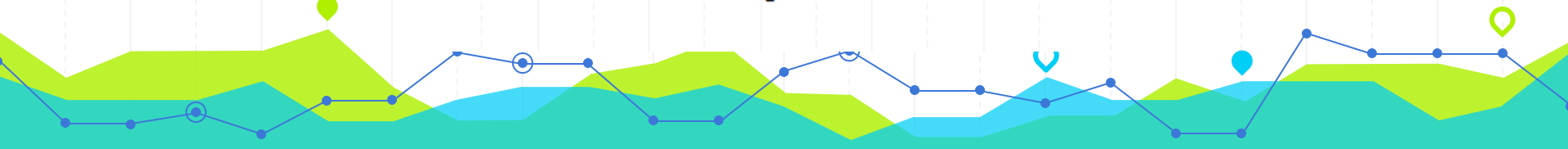
## Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

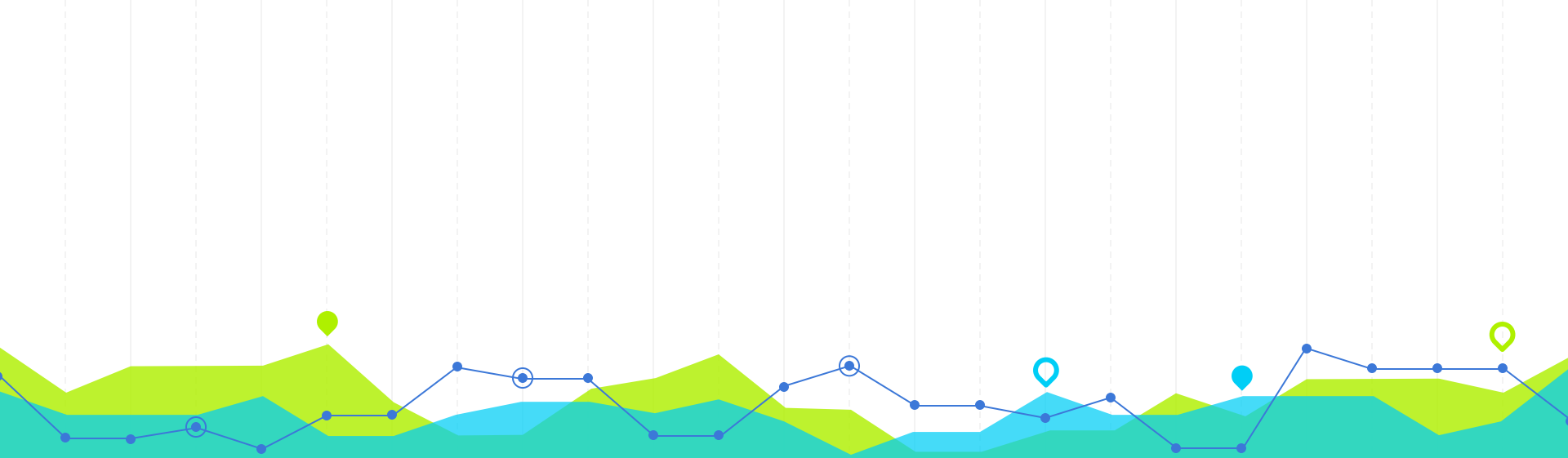


## NiMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



● HDO    ● Cracking    ● HDCn + HDCx



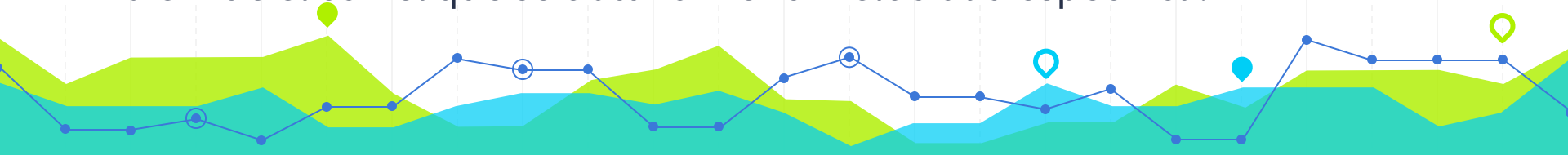


# CONCLUSIONES

# 4

## CONCLUSIONES:

- El hidrotratamiento puede convertir eficientemente un aceite de descarte proveniente de la fritura de alimentos en biogasoil.
- El catalizador de Pd fue el más activo y posiblemente debido a esto la HDO se vio desfavorecida.
- El catalizador comercial de NiMo-S, de relativo bajo costo, previamente sulfurado permitió alcanzar conversiones elevadas, si bien fue el con el que se obtuvo menor velocidad específica.





## A FUTURO



- Oxidar aceites hasta diferente grado de deterioro para estudiar el efecto de la calidad del material de partida sobre la eficiencia del proceso.
- Estudiar el proceso en un reactor tubuar en flujo continuo.
- Estudiar el efecto de “moderar” las condiciones de reacción.
- Estudiar la proporción de iso-parafinas en el producto.



## AGRADECIMIENTOS:

- Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII)
- Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA)
- Comisión Sectorial de Investigación Científica (UDELAR)



**GRACIAS**  
**ARIGATO**  
**SHUKURIA**  
**GOZAIMASHITA**  
**EFCHARISTO**  
**JUSPAXAR**  
**DANKSCHEEN**  
**TASHAKKUR ATU**  
**YAQHANYELAY**  
**SUKSAMA**  
**EKHMET**  
**TINGKI**  
**BIYAN**  
**SHUKRIA**  
**THANK**  
**YOU**  
**BOLZIN**  
**MERCI**

