

OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE ALTA PUREZA EMPLEANDO UN REACTOR ULTRASÓNICO

Optimization of high purity biodiesel production using an ultrasonic reactor

Norma Gutiérrez-Ortega¹, Esthela Ramos-Ramírez², Alma Serafín-Muñoz¹, Antonio Dimas-Carmona³, Eva María Ruiz-Morales³, Xiomara Reyes-Orosco³

¹ Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato.

² Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

³ Licenciatura en Ingeniería Ambiental, División de Ingenierías Universidad de Guanajuato.

normagut@ugto.mx¹, ramosre@ugto.mx², sermuah@ugto.mx¹

RESUMEN. Actualmente a nivel mundial se enfrentan dos problemas importantes: por un lado ha incrementado la demanda energética y han disminuido las reservas de petróleo, y por el otro ha aumentado la contaminación ambiental así como el impacto sobre el calentamiento global; por lo cual se ha vuelto prioritario cubrir la demanda energética de manera sustentable mediante el desarrollo de fuentes alternas de energía, como son la energía solar, energía eólica y los biocombustibles, los cuales son capaces de remplazar los combustibles fósiles, o al menos disminuir su demanda. Actualmente cerca del cien por ciento de la energía destinada al transporte terrestre, marino y aéreo proviene de fuentes de energías no renovables. El biodiésel es una fuente de energía que ofrece muchos beneficios como son la biodegradabilidad, la inocuidad, su renovabilidad, entre otras. A nivel industrial el biodiésel es producido de manera convencional mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales con catalizadores homogéneos básicos como el hidróxido de sodio y de potasio en sistemas de calentamiento térmico convencional y mezclado mecánico, lo cual lo hace un proceso energéticamente costoso y complejo. Para esta investigación se propone emplear la irradiación ultrasónica como una alternativa viable y eficaz para proporcionar la energía de activación necesaria para la transesterificación de biodiesel en un menor tiempo de reacción abatiendo el costo del proceso. Los resultados preliminares de la investigación muestran que la irradiación ultrasónica permite disminuir hasta la mitad del tiempo en procesos de catálisis homogénea y heterogénea en comparación con la catálisis convencional.

Palabras clave: biodiesel, biocombustibles, catálisis heterogénea, ultrasonido.

INTRODUCCIÓN

El petróleo requirió de millones de años para formarse en el planeta tierra. Es considerado como un recurso finito no renovable dado que difícilmente se podrían repetir las condiciones ambientales y geológicas para su formación. A partir de que comenzó la extracción de petróleo, basto con menos de 150 años para extraer y gastar aproximadamente la mitad de las reservas iniciales, debido a la demanda excesiva de este para la generación de productos y servicios en todos los países. Se calcula que actualmente a nivel mundial quedan 1.5 billones de barriles disponibles. De continuar con la demanda de petróleo, se estima que le tomará a la humanidad solo 30 años para agotar

el recurso. Adicional al aumento de la demanda, existe la problemática de que no todo el petróleo que existe en un reservorio se puede extraer (solo se puede extraer entre el 35 y el 40%), además de que no todo el petróleo que se puede extraer resulta económicamente rentable. De acuerdo con la oferta y demanda mundial, se puede estimar que hay un aumento en el consumo de combustibles y una disminución en la producción, lo cual hace impreciso determinar cuántos años quedan de reserva, pero se puede estimar que al ser un recurso finito, en algún momento vamos a cruzar el pico de la producción, indicado por la Energy Information Administration (EIA) del Departamento de Energía de EEUU (DOE), considerando que el pico del petróleo no significa el agotamiento del petróleo, sino que se ha usado la primera mitad del crudo total, pero éste es el de mejor calidad, que pudo extraerse de manera más fácil y económica [1-2]. En México se obtienen tres variedades de petróleo crudo: Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso; Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso; y Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso. Del crudo Istmo (ligero) se obtiene un rendimiento directo de 26% de gasolina en comparación con el Maya del que sólo se obtiene 15.7%. El crudo "ligero" es más caro y demandado, dado que necesita menos procesamiento para obtener gasolina. El crudo superligero tiene un rendimiento en diésel y otros destilados medios de aproximadamente 34%, mientras que el ligero tiene 26% y el pesado solamente 22%. Por otro lado, por cada barril de petróleo se obtienen alrededor de 50 litros de destilados intermedios: 73 L de gasolina (46%), 35 L de diésel (22%), 16 L de turbosina (10%), 9 L de combustóleo (5.5%) y 26 L de compuestos varios (16.5%); lo que implica que se requiere alrededor de 2.1 barriles de petróleo para producir un barril de gasolina y 4.5 barriles para producir un barril de diésel. El cambio climático, que se ha acentuado en los últimos años, ha desencadenado el calentamiento global el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono, entre otros estragos ambientales, representando la amenaza más importante para la humanidad considerando que afectar la actividad económica, los ecosistemas y todos los procesos productivos globales; y de manera importante, aumenta las afectaciones a la salud humanas. Una de las principales causales del cambio climático es la extracción y combustión de grandes cantidades de estos combustibles, lo cual ha alterado la composición de la atmósfera, principalmente la proporción de CO₂, el cual tiene la capacidad atrapar el calor que emana de la tierra, al igual que los otros gases que producen un efecto similar, mejor conocidos como gases de efecto invernadero [3-5]. El biodiésel es un combustible alternativo, producido a partir de aceites vegetales o grasas animales, e incluso de algas. Se considera una fuente renovable de energía, considerando que los ácidos grasos que forman los aceites y grasas son producidos de manera natural por los diferentes seres vivos a partir del aire y la luz solar, los cuales son recursos inagotables. El biodiésel se obtiene de manera convencional mediante la reacción de transesterificación a partir de triglicéridos y un alcohol de cadena corta, empleando un catalizador homogéneo básico a ebullición, generando además glicerol un subproducto de valor agregado. El biodiésel presenta diversas ventajas, destacando principalmente el que genera menor cantidad de emisiones y material particulado, no contiene azufre ni compuestos aromáticos, es biodegradable, no es tóxico, tiene poder lubricante, aumenta el rendimiento del motor y favorece la combustión al contener oxígeno [6-9].

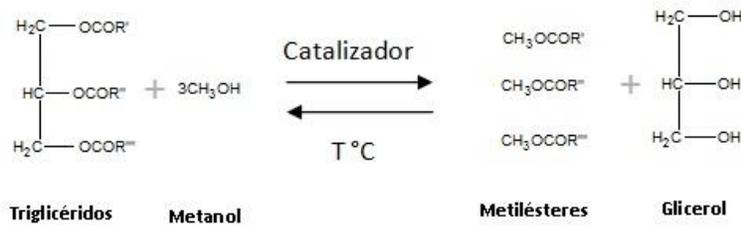


Figura 1. Reacción de transesterificación de ácidos grasos mediante catálisis (Fuente: elaboración propia)

Actualmente a nivel mundial, en diversos países como España y Suiza, se produce biodiesel a escala industrial, como se puede apreciar en la figura 5, aunque no de manera competitiva o rentable, por lo que se tiene la necesidad de lograr implementar un proceso más rápido, eficiente, sustentable y rentable.



Figura 2. Planta de Biodiesel de Cepsa en Palos de la Frontera, Huelva (Fuente: <https://waste.ideal.es/biodiesel.htm>)

La radiación ultrasónica como fuente de energía en las reacciones es ampliamente utilizada, debido a que tiene la capacidad de generar microburbujas con alta presión y elevada temperatura, permitiendo aumentar el área de contacto entre las especies reactivas y dispersar más efectivamente la energía [10-11].

METODOLOGIA

Obtención de biodiesel mediante catálisis homogénea: Se empleó 2% de catalizador (NaOH, escamas, Marca Golden Bell), una relación molar de aceite:metanol 6:1, temperatura de 60° C en condiciones de reflujo, presión atmosférica, agitación de 400 rpm y tiempo de reacción de 60 minutos. Al concluir la reacción se colocaron los productos en un embudo de separación, se dejó reposar y posteriormente se separaron los productos. El biodiesel fue lavado 3 veces con volumen igual de agua, el exceso de agua se les eliminó por calentamiento por 24 horas.

Obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea: Se empleo como catalizador un óxido mixto de Cobalto/Hierro (Co/Fe) en las condiciones determinada por Ramos, Gutiérrez y Monjaraz [12-13].

Obtención de biodiesel mediante catálisis homogénea asistida con irradiación ultrasónica: La fuente de radiación ultrasónica se obtuvo del procesador Marca Sonics con potencia neta de 500- 750 Watts, frecuencia de 20 KHz, con micropunta de titanio con diámetro de 13 mm en un reactor tipo Bach de 250ml. Se empleo 2% de catalizador (NaOH, escamas, Marca Golden Bell), una relación molar de aceite:metanol 6:1, presión atmosférica, agitación de 400 rpm y tiempo de reacción de 60 y 30 minutos. Al concluir la reacción se colocaron los productos en un embudo de separación, se dejó reposar y posteriormente se separaron los productos. El biodiesel fue lavado 3 veces con volumen igual de agua, el exceso de agua se les elimino por calentamiento por 24 horas.

Obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea asistida con irradiación ultrasónica: La fuente de radiación ultrasónica se obtuvo del procesador Marca Sonics con potencia neta de 500- 750 Watts, frecuencia de 20 KHz, con micropunta de titanio con diámetro de 13 mm en un reactor tipo Bach de 250ml. Se empleo como catalizador un óxido mixto de Cobalto/Hierro (Co/Fe) en las condiciones determinada por Ramos, Gutiérrez y Monjaraz[12 y 13]

Determinación de los parámetros de calidad del biodiesel: La viscosidad fue determinada de acuerdo con la norma ASTM D445 y la densidad con la norma ASTM D121718 para ver si estaban dentro de los rangos marcados por la norma ASTM D613 - ISO 5165.

RESULTADOS

En la tabla 1 se comparan los parámetros de calidad del biodiésel obtenido por catálisis homogénea convencional y catálisis homogénea asistida con radiación ultrasónica.

Tabla 1. Escenarios de aportación energética de diferentes mezclas de combustibles

Fuente de energía	Tiempo de reacción (min)	Viscosidad (mm ² /s)	Densidad (Kg/m ³)
Calentamiento con mantilla a reflujo	90	3.8	872
	60	4.8	868
	30	5.4	860
Radiación ultrasónica	90	3.4	868
	60	3.8	876
	30	3.6	872
Valor de referencia	-	1.9-6.0	860-900

Como se puede observar, en el caso del sistema de catálisis homogénea convencional con calentamiento con mantilla a reflujo, desde los 30 minutos se alcanzan valores de viscosidad de densidad, sin embargo, los valores no son los ideales, dado que entre más se acerque al valor mínimo indicado en la norma el biodiesel es de mejor calidad.

Con respecto a los valores obtenidos cuando se reemplaza el calentamiento con mantilla a reflujo por radiación ultrasónica, se pudo observar que desde los 30 minutos se obtienen parámetros de calidad superiores a los alcanzados a los 60 minutos con la mantilla a

reflujo, lo cual indica un ahorro de más del 66.6% del tiempo, y por ende, un ahorro energético significativo.

En la tabla 2 se comparan los parámetros de calidad del biodiesel obtenido por catálisis heterogénea y asistida con radiación ultrasónica.

Tabla 2. Escenarios de aportación energética de diferentes mezclas de combustibles

Fuente de energía	Tiempo de reacción (min)	Viscosidad (mm ² /s)	Densidad (Kg/m ³)
Calentamiento con mantilla a reflujo	90	3.32	878
	60	3.72	879
	30	4.53	885
Radiación ultrasónica	90	2.90	871
	60	2.99	875
	30	3.32	881
Valor de referencia	-	1.9-6.0	860-900

Como se puede observar, comparan el calentamiento con mantilla de reflujo con catálisis homogénea y heterogénea, se puede apreciar como el uso del catalizador heterogéneo mejora la calidad del biodiesel obtenido en un tiempo de reacción de solo 30 minutos, lo cual lo hace un proceso eficiente y competitivo, ya publicado por el grupo de investigación [12].

Este procedimiento, en las condiciones preliminares puede ser más eficiente al reemplazar la fuente de calentamiento por irradiación ultrasónica, pero es necesario encontrar las condiciones óptimas de operación del procedimiento.



Figura 3. Productos de transesterificación mediante catálisis heterogénea. (Fuente: Propia, trabajo de estudiantes)

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de esta investigación muestran como la producción de biodiésel mediante catálisis homogénea asistida con irradiación ultrasónica se ve favorecida ya que se logra la conversión del aceite nuevo a biodiesel y la viscosidad llega a valores permitidos dentro de la norma ASTM D445 en la mitad del tiempo que con la catálisis convencional.

En cuanto a la obtención de biodiésel mediante catálisis heterogénea empleando la irradiación ultrasónica con una amplitud del 30% con aceite nuevo, se observa que esta se ve favorecida al realizarse la conversión completa a un tiempo de 40 min.

En base a lo anterior se concluye que la irradiación ultrasónica permite la conversión del aceite a biodiesel, pero aún falta estandarizar la síntesis del catalizador, así como optimizar los parámetros de reacción como son la temperatura, relación aceite /metanol, y el tiempo de reacción, así como emplear el procedimiento con aceite usado.

REFERENCIAS

- [1] Wang, Q.; Jiang, X., Yang; X.; Ge, S. Comparative analysis of drivers of energy consumption in China, the USA and India – a perspective from stratified heterogeneity. *Sci Total Environ* 2020, 698, 134117.
- [2] Luo, H.; Zheng, P.; Bilal, M.; Xie, F.; Zeng, Q.; Zhu, C.; Yang, R.; Wang, Z. Efficient bio-butanol production from lignocellulosic waste by elucidating the mechanisms of *Clostridium acetobutylicum* response to phenolic inhibitors. *Sci Total Environ* 2020. 710, 136399.
- [3] Luo, S.; Chen, S.; Zhuang, L.; Ma, N.; Xu, T.; Li, Q.; Hou, X. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture. *J Environ Manag* 2016, 168, 142–148.
- [4] Sharma, S.; Kundu, A.; Basu, S.; Shetti, N.P.; Aminabhavi, T.M. Sustainable environmental management and related biofuel technologies. *J Environ Manag* 2020, 273, 111096
- [5] Alizadeh, R.; Lund, P.D.; Soltanisehat L. Outlook on biofuels in future studies: A systematic literature review. *Renew Sust Energ Rev* 2020, 134, 110326.
- [6] Adewale P.; Christopher L.P. Thermal and Rheological Properties of Crude Tall Oil for Use in Biodiesel Production. *Processes* 2017, 5, 59.
- [7] Farooq, M.; Ramli, A.; Naeem, A.; Noman, M.; Shah, L.A.; Khattak, N.S.; Perveen, F. A green route for biodiesel production from waste cooking oil over base heterogeneous catalyst. *Int J Energy Res* 2019, 43, 5438–5446.
- [8] Botti R.F.; Innocentini, M.D.M.; Faleiros T.A.; Mello M.F.; Flumignan D.L.; Santos L.K.; Franchin, G.; Colombo, P. Biodiesel Processing Using Sodium and Potassium Geopolymer Powders as Heterogeneous Catalysts. *Molecules* 2020, 25, 2839.
- [9] Tran-Nguyen, L.; Ong, L.K.; Go, A.W.; Ju, Y.H.; Angkawijaya, A.E. Non-catalytic and heterogeneous acid/base-catalyzed biodiesel production: Recent and future developments. *Phuong Asia-Pac J Chem Eng* 2020, 15, 2490.
- [10] Ho, W.W.S.; Ng, H.K.; Gan, S. Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Appl Therm Eng* 2016, 100, 553–563.
- [11] Shweta Gupta, S.; Mazumder, P.B.; Scott, D.; Ashokkumar, M. Ultrasound-assisted production of biodiesel using engineered methanol tolerant *Proteus vulgaris* lipase

immobilized on functionalized polysulfone beads. *Ultrasonics - Sonochemistry* 2020, 68, 105211.

[12] Gutiérrez-Ortega N., Ramos-Ramírez E., Serafín-Muñoz A., Zamorategui-Molina A., Monjaraz-Vallejo J., Use of Co/Fe-Mixed Oxides as Heterogeneous Catalysts in Obtaining Biodiesel, *Catalysts* 2019, 9, 403.

[13] MX2015009362 Esthela Ramos Ramírez, Norma Leticia Gutiérrez-Ortega, José de Jesús Monjaraz Vallejo, Obtención de Ferrita de Cobalto para su aplicación como catalizador en la optimización de las reacciones de esterificación y transesterificación de ácidos grasos para el proceso de producción de biodiesel", del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial en la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual. Fecha de publicación: 20 de junio de 2017.